



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 35 30 063.9
22 Anmeldetag: 22. 8. 85
23 Offenlegungstag: 6. 3. 86

Behördenamt

DE 3530063 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31

24.08.84 JP P176400/84

71 Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

74 Vertreter:

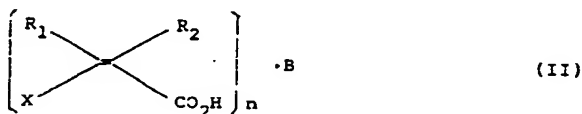
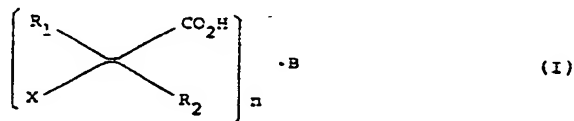
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Kinkeldey, U.,
Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.; Bott-Bodenhausen, M.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Sato, Kozo; Yabuki, Yoshiharu; Hirai, Hiroyuki;
Kawata, Ken, Minami-ashigara, Kanagawa, JP

54 Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material

Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material, das
eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält:



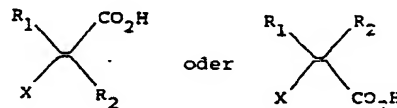
worin bedeuten:

R₁ und R₂ jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe,
eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkynyl-
gruppe, eine Arylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocy-
clische Gruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon,
ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Alkylsulfonyl-
oder Arylsulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Car-
bamoylgruppe, eine Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxy-carbonyl-
gruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphoryl- oder -aryl-
phosphorylgruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphinyl-
oder -arylphosphinylgruppe, eine Alkylsulfinyl- oder Arylsul-
finylgruppe, eine Acylgruppe, eine Aminogruppe, eine Acy-

laminogruppe, eine Acyloxygruppe oder eine Gruppe, wie
sie durch X dargestellt wird;

X eine die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe;
oder worin jeweils zwei der Reste R₁, R₂ und X miteinander
kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes; und wor-
in die durch R₁, R₂ und X dargestellten Gruppen durch einen
Substituenten weiter substituiert sein können;

B eine organische Base; und
n die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base darstellt, oder die
Zahl 2, wenn B eine Disäure-Base darstellt, mit der Maßgabe,
daß dann, wenn



eine freie dibasische Säure ist, n 1/2 der jeweils obenge-
nannten Zahlen darstellt.

Das wärmeentwickelbare lichtempfindliche Material, das
einen Basenvorläufer der ...

DE 3530063 A1

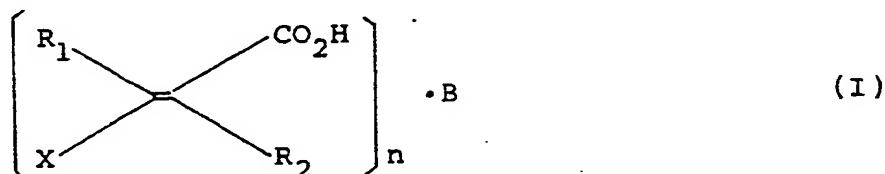
1

P a t e n t a n s p r ü c h e

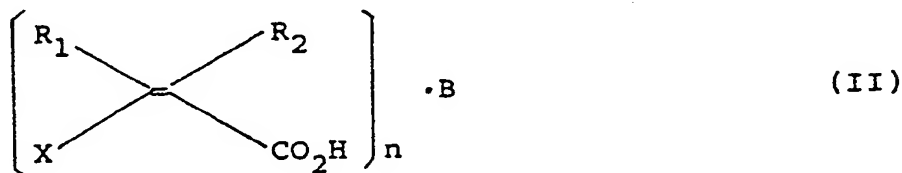
5

1. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material,
dadurch gekennzeichnet, daß es eine
Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält:

10



15



worin bedeuten:

20

R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe,
eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe,
eine Alkynylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine
Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine
Carboxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halo-
genatom, eine Cyanogruppe, eine Alkylsulfonyl-
oder Arylsulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe,
eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxycarbonyl-
oder Aryloxycarbonylgruppe, eine Di- oder Mono-
alkylphosphoryl- oder -arylphosphorylgruppe,
eine Di- oder Monoalkylphosphinyl- oder -aryl-
phosphinylgruppe, eine Alkylsulfinyl- oder
Arylsulfinylgruppe, eine Acylgruppe, eine
Aminogruppe, eine Acylaminogruppe, eine Acyl-
oxygruppe oder eine Gruppe, wie sie durch X
dargestellt wird;

35

ORIGINAL INSPECTED

1 X eine die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe;

oder worin jeweils zwei der Reste R_1 , R_2 und X miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes;
5 und worin die durch R_1 , R_2 und X dargestellten Gruppen durch einen Substituenten weiter substituiert sein können;

10 B eine organische Base; und

n die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base darstellt, oder die Zahl 2, wenn B eine Disäure-Base darstellt, mit der Maßgabe, daß dann,
15 wenn



20 eine freie dibasische Säure ist, n 1/2 der jeweils oben angegebenen Zahlen bedeutet.

2. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
25 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkinyllgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halogenatom,
30 eine Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfamoyl- oder

1 Arylsulfamoylgruppe, eine substituierte oder unsubstitu-
 ierte Alkylcarbamoyl- oder Arylcarbamoylgruppe, eine
 substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-carbonyl- oder
 Aryloxy-carbonylgruppe, eine substituierte oder unsub-
 5 stituierte Di- oder Monoalkylphosphoryl- oder -aryl-
 phosphorylgruppe, eine substituierte oder unsubstituier-
 te Di- oder Monoalkylphosphinyl- oder -arylphosphinyl-
 gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-
 sulfinyl- oder Arylsulfinylgruppe, eine substituierte
 10 oder unsubstituierte Acylgruppe, eine substituierte
 oder unsubstituierte Acylaminogruppe, eine Aminogruppe,
 eine substituierte oder unsubstituierte Di- oder Mono-
 alkylamino- oder -arylaminogruppe, eine substituierte
 oder unsubstituierte Acyloxygruppe oder eine die De-
 15 carboxylierung beschleunigende Gruppe bedeuten.

3. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
 nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß R_1 eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-
 20 gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substitu-
 ierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Koh-
 lenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte
 Aralkylgruppe mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Alke-
 nylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkinyl-
 25 gruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe,
 eine substituierte Carbamoylgruppe, eine substituierte
 oder unsubstituierte Aminogruppe, eine Carboxylgruppe,
 eine Alkylthiogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxy-
 gruppe, eine Acylaminogruppe oder eine Stickstoff enthal-
 30 tende heterocyclische Gruppe bedeutet.

4. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
 nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 eine
 Phenylgruppe, eine Tolyylgruppe oder eine p-Methoxy-
 35 phenylgruppe bedeutet.

1 5. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material nach
einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
R₂ ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder un-
substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffato-
5 men, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe
mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe, ein
Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte
Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine substitu-
10 ierte Sulfamoylgruppe, eine substituierte oder unsub-
stituierte Alkylcarbamoyl- oder Arylcarbamoylgruppe,
eine substituierte oder unsubstituierte Dialkylamino-
oder Diarylaminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine
Arylthiogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe,
eine Acylaminogruppe oder eine Stickstoff enthaltende
15 heterocyclische Gruppe bedeutet.

6. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R₂ ein
Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe,
20 eine Phenylgruppe oder eine p-Chlorophenylgruppe bedeu-
tet.

7. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
25 gekennzeichnet, daß ein Substituent für eine durch
R₁ oder R₂ dargestellte substituierte Gruppe ein
Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine Alkylgruppe, eine
Hydroxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acylgruppe,
eine Acylaminogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Nitro-
30 gruppe oder eine Dialkylaminogruppe ist.

8. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß X eine Gruppe darstellt, die von
35 einer konjugierten Säure (HX) mit einem pKa-Wert von
20 oder weniger abgeleitet ist.

1 9. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß X eine Alkoxygruppe, eine Aryloxy-
gruppe, eine Acylaminogruppe, eine Sulfonylaminogruppe,
5 eine Imidogruppe, eine Acyloxygruppe, ein Halogen-
atom, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine
Alkoxycarbonyloxygruppe, eine Aryloxycarbonyloxy-
gruppe, eine Dialkylcarbamoxyloxygruppe oder eine Stick-
stoff enthaltende heterocyclische Gruppe bedeutet.

10 10. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß die durch X dargestellte Gruppe
einen Substituenten aufweist, der ausgewählt wird aus
15 einer Alkylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Hydroxyl-
gruppe, einer Cyanogruppe, einer Acyloxygruppe, einer
Acylgruppe, einer Acylaminogruppe, einem Halogenatom,
einer Sulfonylgruppe oder einer Nitrogruppe.

20 11. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, daß R_1 und X oder R_2 und X in der Formel
(I) oder R_1 und X in der Formel (II) miteinander ver-
bunden sind unter Bildung eines Ringes.

25 12. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, daß B eine organische Base mit einem
pKa-Wert von 7 oder mehr, die 12 oder weniger Kohlen-
stoffatome enthält, darstellt.

30 13. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch
gekennzeichnet, daß B eine organische Base mit einem
pKa-Wert von 10 oder mehr, die einen Siedepunkt von 150°C
oder höher hat und wenig flüchtig ist, darstellt.

1

6.

A GRÜNECKER IN. ENG.
DR. H. KINKELDEY, DR. ING. A. STOCKMAIR
DR. W. STOCKMAIR, DR. ING. A. KINKELDEY
DR. K. SCHUMANN, DR. ING. A. KINKELDEY
P. H. JAKOB, DR. ING. A. KINKELDEY
DR. G. BEZOLD, DR. ING. A. KINKELDEY
W. MEISTER, DR. ING. A. KINKELDEY
H. HILGERS, DR. ING. A. KINKELDEY
DR. H. MEYER-PLATH, DR. ING. A. KINKELDEY
DR. M. BOTT-BODENHAUSEN, DR. ING. A. KINKELDEY
DR. U. KINKELDEY, DR. ING. A. KINKELDEY

L'OFFICE EN DROIT DE L'UNION DE GENÈVE

8000 MÜNCHEN 22
MAXIMILIANSTRASSE 31

P 19 760

5 Fuji Photo Film Co. Ltd.

NO. 210, Nakanuma

Minami Ashigara-Shi

Kanagawa

10 JAPAN

15

Wärmeentwickelbares lichtempfindliches
Material

20 Die Erfindung betrifft ein wärmeentwickelbares licht-
empfindliches Material, das einen Basenvorläufer enthält.

Wärmeentwickelbaren lichtempfindlichen Materialien wer-
den häufig Basen oder Basenvorläufer einverleibt, um die
25 Entwicklung beim Erhitzen zu beschleunigen. Im Hinblick
auf die Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit der licht-
empfindlichen Materialien ist es bevorzugt, Basenvorläu-
fer zu verwenden, die bei der Wärmezersetzung basische Substan-
zen freisetzen.

30

Beispiele für typische Basenvorläufer sind in der GB-PS
998 949 beschrieben. Ein bevorzugter Basenvorläufer
ist ein Salz einer Carbonsäure und einer organischen
Base und zu Beispielen für geeignete Carbonsäuren ge-
35 hören Trichloroessigsäure und Trifluoroessigsäure, und
zu Beispielen für geeignete Basen gehören Guanidin,
Piperidin, Morpholin, p-Toluidin und 2-Picolin und dgl.

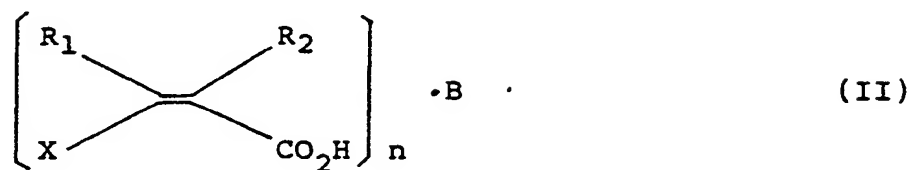
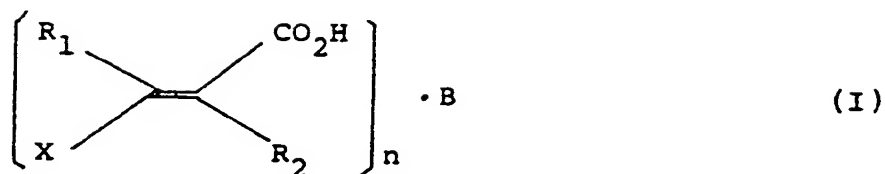
- 1 Das in der US-PS 3 220 846 beschriebene Guanidin-tri-chloroacetat ist besonders bevorzugt. Außerdem werden Aldonsäureamide, wie sie in der japanischen OPI-Patentanmeldung 22 625/75 beschrieben sind (die hier verwendete
- 5 Abkürzung "OPI" steht für eine "publizierte ungeprüfte japanische Patentanmeldung") bevorzugt verwendet, weil sie sich bei einer hohen Temperatur zersetzen unter Bildung von Basen.
- 10 Wenn diese bekannten Basenvorläufer verwendet werden, treten jedoch häufig die folgenden Probleme auf. Insbesondere ist eine verhältnismäßig lange Zeitspanne zur Erzeugung von Bildern erforderlich und es entsteht ein hoher Schleierwert. Außerdem haben sie den Nachteil,
- 15 daß sie empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind und zur Zersetzung neigen; als Folge davon ändern sich die photographischen Eigenschaften der lichtempfindlichen Materialien und die Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit der lichtempfindlichen Materialien nimmt stark ab.
- 20 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material zur Verfügung zu stellen, das einen Basenvorläufer enthält, das innerhalb eines kurzen Zeitraums ein Bild mit einer hohen
- 25 Dichte liefern kann und eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweist.

30 Diese und andere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung und den weiter unten folgenden Beispielen hervor.

Die obengenannten Ziele werden erfindungsgemäß erreicht mit einem wärmeentwickelbaren lichtempfindlichen Material, das eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II)

35 enthält:

-2- 8.



worin bedeuten:

R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphoryl- oder -arylphosphorylgruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphinyl- oder -arylphosphinylgruppe, eine Alkylsulfinyl- oder Arylsulfinylgruppe, eine Acylgruppe, eine Aminogruppe, eine Acylaminogruppe, eine Acyloxygruppe oder eine Gruppe, wie sie durch X dargestellt wird;

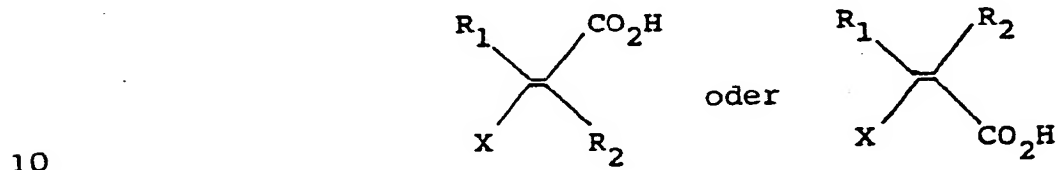
X eine die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe;

oder worin jeweils zwei der Reste R_1 , R_2 und X miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes; und worin die durch R_1 , R_2 und X dargestellten Gruppen durch einen Substituenten weiter substituiert sein können;

-4- 9.

1 B eine organische Base; und

n die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base dar-
stellt, oder die Zahl 2, wenn B eine Disäure-
5 Base darstellt, mit der Maßgabe, daß dann,
wenn



eine freie dibasische Säure darstellt, n 1/2
der jeweils oben angegebenen Zahlen darstellt.

15 Das erfindungsgemäße wärmeentwickelbare lichtempfindli-
che Material ist dadurch charakterisiert, daß es die
durch die oben angegebene Formel (I) oder (II) darge-
stellte Verbindung als Basenvorläufer enthält.

20 Der erfindungsgemäß verwendete, durch die Formel (I)
oder (II) dargestellte Basenvorläufer wird nachstehend
näher beschrieben.

In der Formel (I) oder (II) bedeuten R_1 und R_2 jeweils
25 ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsub-
stituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsub-
stituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder
unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder
unsubstituierte Alkynylgruppe, eine substituierte oder
30 unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte
oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte
oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, eine Carb-
oxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halogenatom, eine
Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte
35 Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine substitu-
ierte oder unsubstituierte Alkylsulfamoyl- oder Aryl-
sulfamoylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte

- 1 Alkylcarbamoyl- oder Arylcarbamoylgruppe, eine substitu-
ierte oder unsubstituierte Alkoxy-carbonyl- oder Aryl-
oxycarbonylgruppe, eine substituierte oder unsubstitu-
ierte Di- oder Mono-alkylphosphoryl- oder -arylphospho-
5 rylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte
Di- oder Mono-alkylphosphinyl- oder -arylphosphinylgruppe,
eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfinyl-
oder Arylsulfinylgruppe, eine substituierte oder unsub-
stituierte Acylgruppe, eine substituierte oder unsub-
10 stituierte Acylaminogruppe, eine Aminogruppe, eine sub-
stituierte oder unsubstituierte Di- oder Mono-alkyl-
amino- oder -arylamino-Gruppe, eine substituierte oder
unsubstituierte Acyloxygruppe oder eine Gruppe, wie sie
durch X dargestellt wird.
- 15 Bevorzugt sind für R_1 eine substituierte oder unsub-
stituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,
beispielsweise eine Butylgruppe, eine Hexylgruppe, eine
Octylgruppe und dgl.; eine substituierte oder unsub-
20 stituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
beispielsweise eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe,
eine p-Chlorophenylgruppe, eine p-Methoxyphenylgruppe
und dgl.; eine substituierte oder unsubstituierte
Aralkylgruppe mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, z.B. eine
25 Benzylgruppe, eine β -Phenethylgruppe, eine α -Methyl-
benzylgruppe und dgl.; eine Alkenylgruppe mit 2 bis 8
Kohlenstoffatomen, z.B. eine Crotylgruppe, eine Styryl-
gruppe und dgl.; eine Alkynylgruppe mit 2 bis 8 Kohlen-
stoffatomen, z.B. eine Ethinylgruppe, eine Phenylethinyl-
30 gruppe und dgl.; eine Cyanogruppe; eine substituierte
Carbamoylgruppe, z.B. eine Dimethylcarbamoylgruppe,
eine Diethylcarbamoylgruppe, eine Morpholinocarbamoylgruppe
und dgl.; eine substituierte oder unsubstituierte Amino-
gruppe, z.B. eine Diethylaminogruppe, eine Piperidino-
35 gruppe, eine N-Methylanilinogruppe und dgl.; eine Carb-
oxylgruppe; und als eine durch X dargestellte Gruppe
eine Alkylthiogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxy-

-6. 11.

- 1 gruppe, eine Acylaminogruppe und eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppe und dgl.

- 5 Unter diesen Gruppen sind eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe und eine p-Methoxyphenylgruppe und dgl. besonders bevorzugt.

- 10 Andererseits sind bevorzugt für R_2 ein Wasserstoffatom, die oben angegebene substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; die oben angegebene substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen; eine Cyanogruppe; ein Halogenatom, z.B. ein Chloratom, ein Bromatom, ein Jodatom und dgl.; eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, beispielsweise eine Methansulfonylgruppe, eine Benzolsulfonylgruppe, eine Toluolsulfonylgruppe und dgl.; eine substituierte Sulfamoylgruppe, z.B. eine Dimethylsulfamoylgruppe, eine Diethylsulfamoylgruppe, eine Morpholinosulfonylgruppe und dgl.; die oben angegebene substituierte Carbamoylgruppe; die oben angegebene Dialkylaminogruppe; die oben angegebene Diarylaminogruppe; und als Gruppe, die durch X dargestellt wird, eine Alkylthiogruppe; eine Arylthiogruppe; eine Alkoxygruppe; eine Aryloxygruppe; eine Acylaminogruppe; und eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppe und dgl.

- 30 Unter diesen Gruppen sind ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Phenylgruppe und eine p-Chlorophenylgruppe und dgl. besonders bevorzugt.

- 35 Zu Beispielen für andere Substituenten, die in den durch R_1 oder R_2 dargestellten Gruppen vorhanden sein können, gehören ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine Alkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acylgruppe, eine Acylaminogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Nitrogruppe und eine Dialkylaminogruppe und dgl.

1 Die durch X dargestellte, die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe ist eine Gruppe, die eine Decarboxylierungsreaktion der CO_2H -Gruppe durch Erhitzen beschleunigen kann.

5

Als Gruppe, welche die Decarboxylierung beschleunigen kann, wird in der Regel eine abspaltbare Gruppe verwendet. Die abspaltbare Gruppe ist eine Gruppe, die gleichzeitig mit der Decarboxylierung durch Erhitzen freigesetzt werden kann.

10

Für X ist eine Gruppe bevorzugt, die von einer konjugierten Säure (HX) mit einem pK_a -Wert von 20 oder weniger, insbesondere mit einem pK_a -Wert von 2 bis 18, abgeleitet ist. Außerdem ist eine Gruppe mit einem L-Wert nach Swain, der ein Indikator für die Freisetzbarkeit ist, wie in E.R. Thornton, "Solvolysis Mechanism", Seite 165, Ronald Press Co., New York (1964), beschrieben, von -7 oder mehr bevorzugt.

20

Zu spezifischen Beispielen für bevorzugte aufspaltbare Gruppen gehören eine Alkoxygruppe oder eine Aryloxygruppe, beispielsweise eine Phenoxygruppe, eine 2,4-Dichlorophenoxygruppe, eine p-Cyanophenoxygruppe und dgl., eine Acylaminogruppe, z.B. eine Trifluoroacetylaminogruppe, eine Heptafluorobutyroylaminogruppe und dgl., eine Sulfonylaminogruppe, z.B. eine Methansulfonylaminogruppe, eine Benzolsulfonylaminogruppe, eine p-Chlorophenylsulfonylaminogruppe und dgl., eine Imidogruppe, z.B. eine Succinimidogruppe, eine Hydantoinylgruppe, eine Phthalimidogruppe und dgl., eine Acyloxygruppe, z.B. eine Acetoxygruppe, eine Benzoyloxygruppe, eine p-Chlorobenzoyloxygruppe und dgl., ein Halogenatom, z.B. ein Chloratom, ein Bromatom, ein Jodatom und dgl., eine Alkylthiogruppe oder eine Arylthiogruppe, z.B. eine Phenylthiogruppe, eine 1-Naphthylthiogruppe, eine 2-Naphthylthiogruppe und dgl., eine Alkoxycarbonyloxy-

30

35

-8- 13.

- 1 gruppe oder eine Aryloxycarbonyloxygruppe, z.B. eine Ethoxycarbonyloxygruppe, eine Phenoxycarbonyloxygruppe und dgl., eine Dialkylcarbamoxyloxygruppe, z.B. eine Diethylcarbamoxyloxygruppe, eine Morpholinocarbonyloxygruppe und dgl., und eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppe, z.B. eine 1-Pyrazolylgruppe, eine 1-Imidazolylgruppe, eine 1-Benzimidazolylgruppe, eine 1-Benzotriazolylgruppe und dgl.
- 10 Bevorzugte Beispiele für X sind ferner abspaltbare Gruppen von 2-Äquivalent-Kupplern, die in einem konventionellen photographischen System brauchbar sind. Zu Beispielen für solche abspaltbaren Gruppen gehören eine 3,5-Dimethyl-1-pyrazolylgruppe, eine Benzylethoxyhydantoinylgruppe, eine Dodecylsuccinimidogruppe und eine 1-Pyridiniumgruppe und dgl.

- 20 In diesen Fällen wird X gleichzeitig mit der Decarboxylierung durch Erhitzen freigesetzt und bildet HX (oder X^-). Wenn das auf diese Weise gebildete HX einen photographischen Effekt aufweist, sind die eine solche Gruppe enthaltenden Basenvorläufer erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

- 25 Zu bevorzugten Beispielen für HX gehören Sulfonamide, Imide und Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen.

- 30 Wenn andererseits X nicht freigesetzt wird, sondern nur die Decarboxylierungsreaktion beschleunigt, wird die Wirksamkeit des erfindungsgemäß verwendeten Basenvorläufers überhaupt nicht in nachteiliger Weise beeinflusst.

- 35 Bei einer solchen die Decarboxylierung beschleunigenden Gruppe handelt es sich allgemein um eine Gruppe, die von einer konjugierten Säure mit einem pKa-Wert von 15 oder mehr abgeleitet ist. Zu spezifischen Beispielen

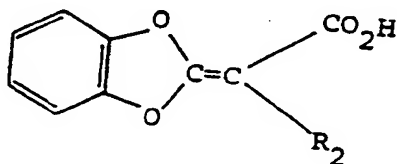
-8- 14.

- 1 für diese Gruppe gehören eine Ethoxygruppe, eine tert.-
Butoxygruppe, eine Acetylaminogruppe und eine Benzoyl-
aminogruppe und dgl.
- 5 Darüber hinaus kann die durch X dargestellte Gruppe außer-
dem einen Substituenten aufweisen. Zu Beispielen für
solche Substituenten gehören eine Alkylgruppe, eine Alkoxy-
gruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine
Acyloxygruppe, eine Acylgruppe, eine Acylaminogruppe,
10 ein Halogenatom, eine Sulfonylgruppe und eine Nitro-
gruppe und dgl.

Außerdem können R_1 und X oder R_2 und X in der Formel (I)
oder R_1 und X in der Formel (II) miteinander verbunden
15 sein unter Bildung eines Ringes.

Nachstehend sind bevorzugte Beispiele für Verbindungen
mit einem solchen Ring angegeben:

20



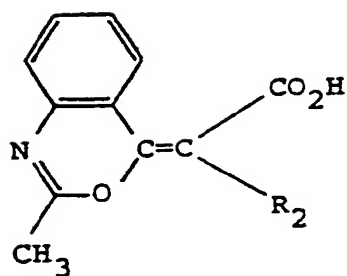
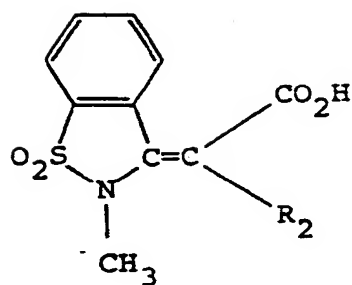
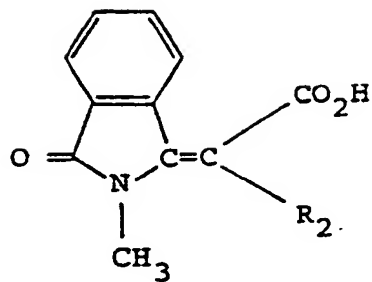
25

30

35

3530063

-10- 15.



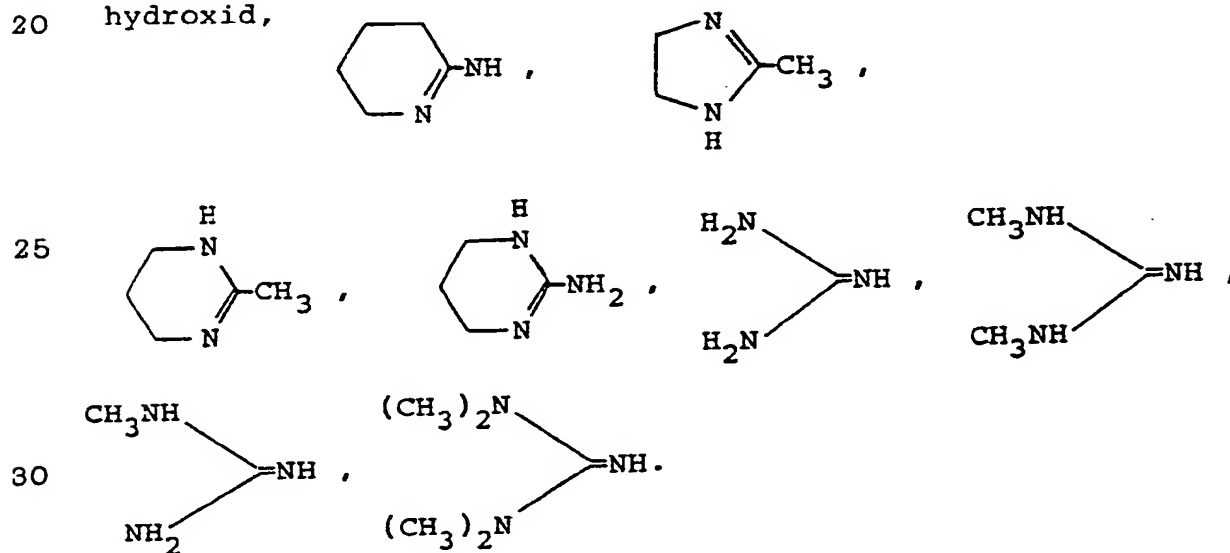
-16.

- 1 Es ist nicht bevorzugt, daß R_1 und R_2 miteinander verbunden sind.

5 Unter den durch B dargestellten organischen Basen sind diejenigen mit einem pKa-Wert von 7 oder mehr, die 12 oder weniger Kohlenstoffatome enthalten, vorteilhaft und diejenigen mit einem pKa-Wert von 10 oder mehr und mit einem Siedepunkt von 150°C oder höher, die wenig flüchtig sind, sind bevorzugt. Zu Beispielen für besonders bevorzugte organische Basen gehören acyclische Guanidine, cyclische Guanidine, acyclische Amidine, cyclische Amidine, Tetraalkylammoniumhydroxide und dgl.

15 Zu spezifischen Beispielen für bevorzugte organische Basen für B gehören die folgenden:

Piperidin, Piperazin, Ethylendiamin, N,N'-Dimethylethylen-
diamin, Acetoamidin, Diazabicyclononen, Diazabicyclo-
undecen, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammonium-
hydroxid,

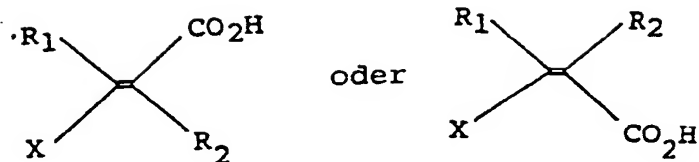


n steht für die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base dar-
stellt, oder für die Zahl 2, wenn B eine Disäure-Base
35 darstellt, mit der Maßgabe, daß dann, wenn

-12-
17.

1

5



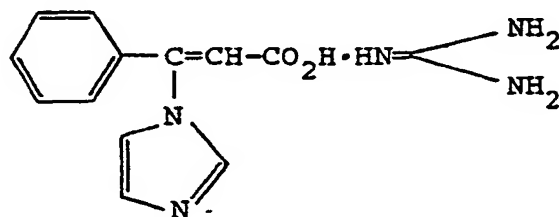
eine freie dibasische Säure ist, n 1/2 der jeweils oben angegebenen Zahlen darstellt.

10

Nachstehend sind spezifische Beispiele für die Basenvorläufer, die erfindungsgemäß bevorzugt verwendet werden können, angegeben, die Erfindung ist jedoch keineswegs darauf beschränkt.

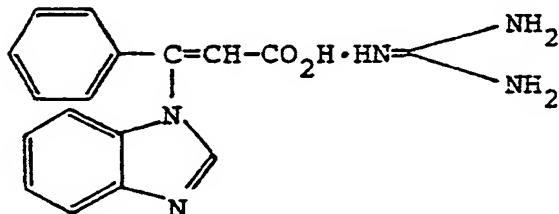
15

(1)



20

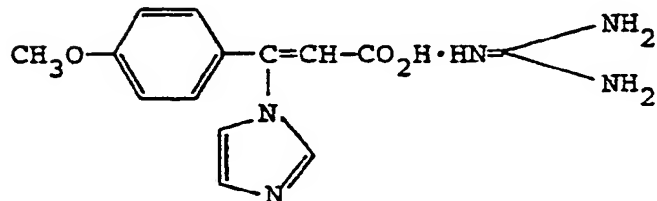
(2)



25

30

(3)

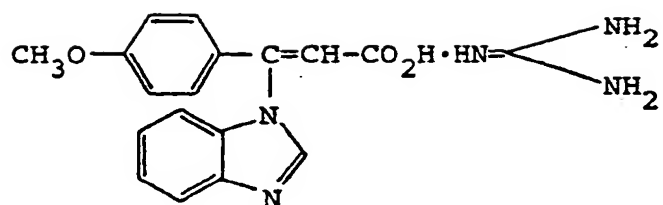


35

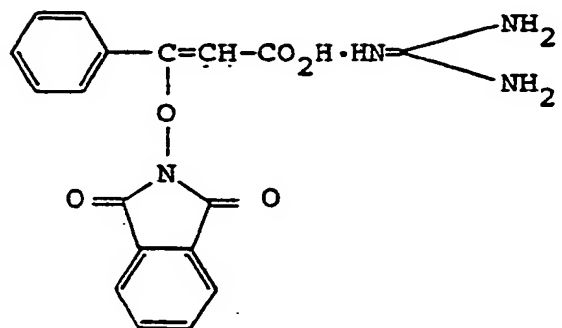
17-
18.

3530063

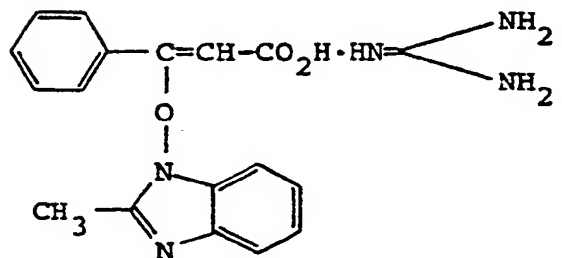
(4)



(5)



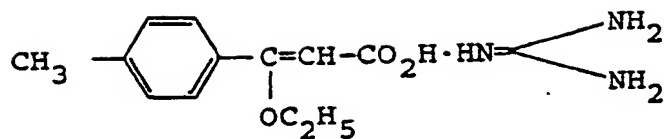
(6)



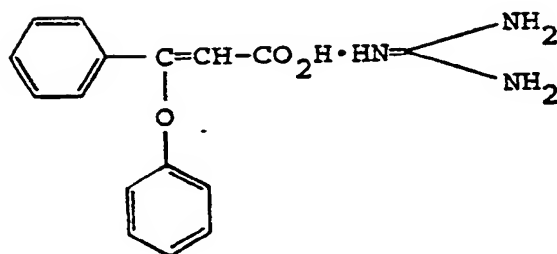
3530063

- 19 -

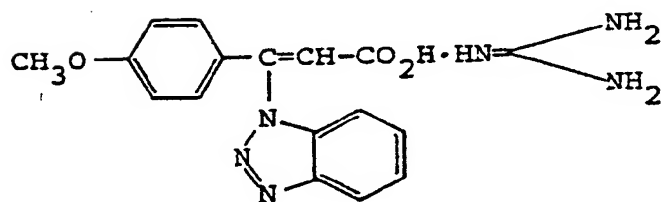
(7)



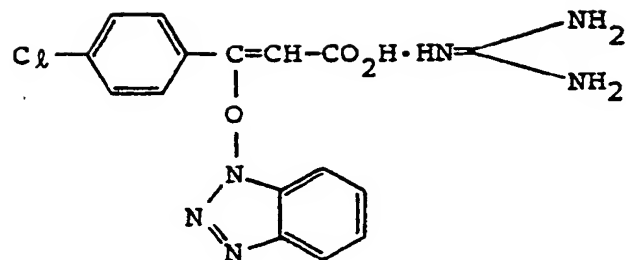
(8)



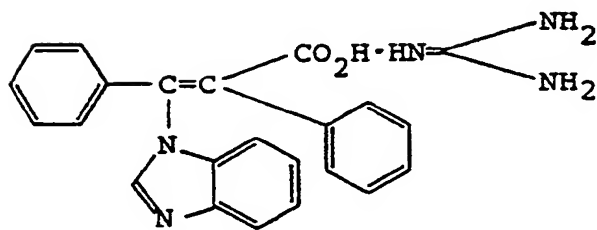
(9)



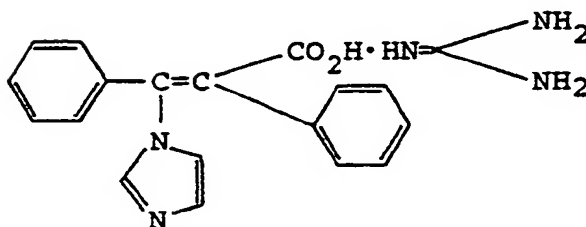
(10)



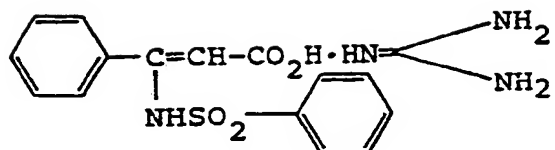
(11)



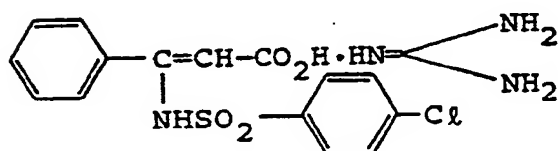
(12)



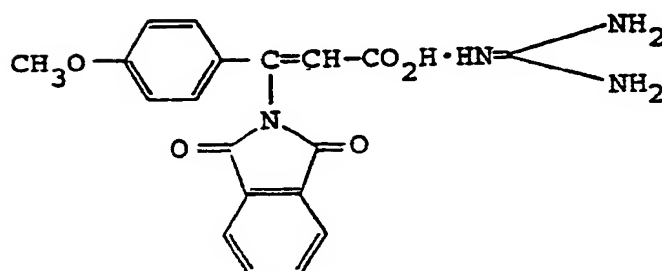
(13)



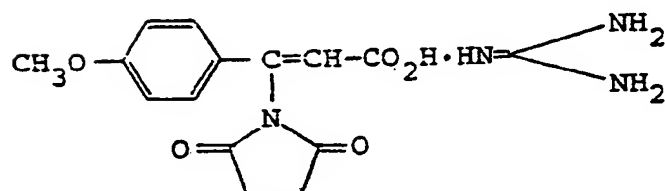
(14)



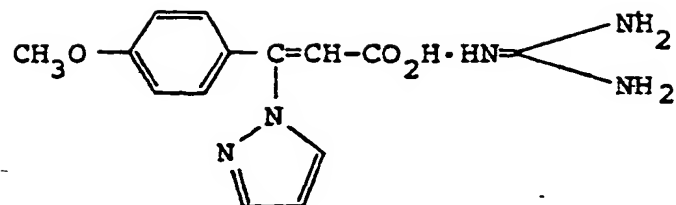
(15)



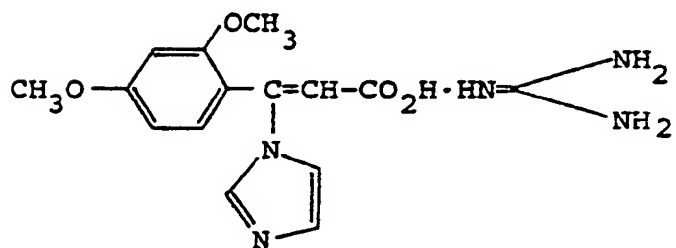
(16)



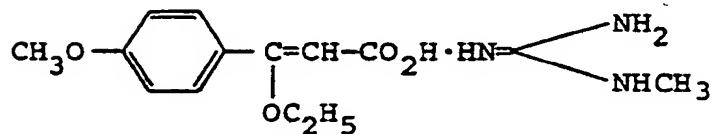
(17)



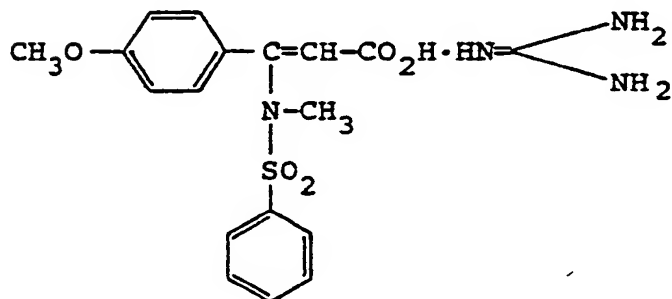
(18)



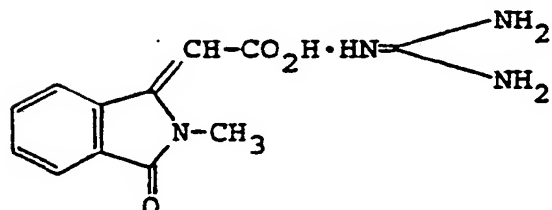
(19)



(20)

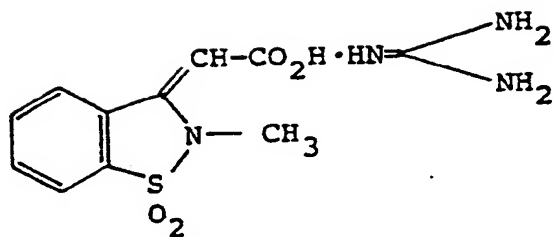


(21)

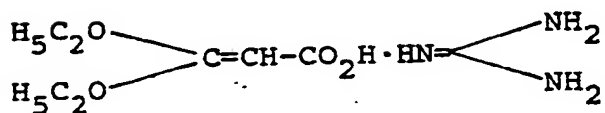


3530063

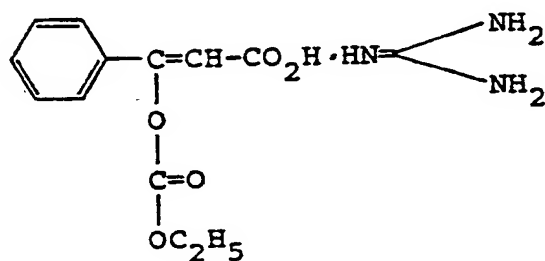
(22)



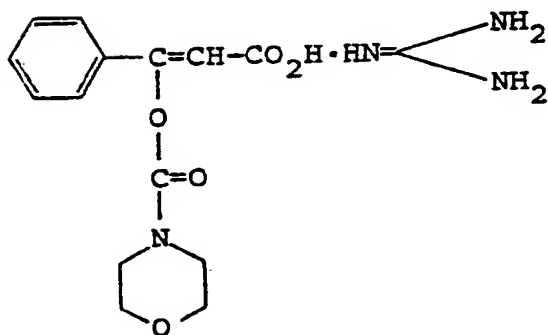
(23)



(24)

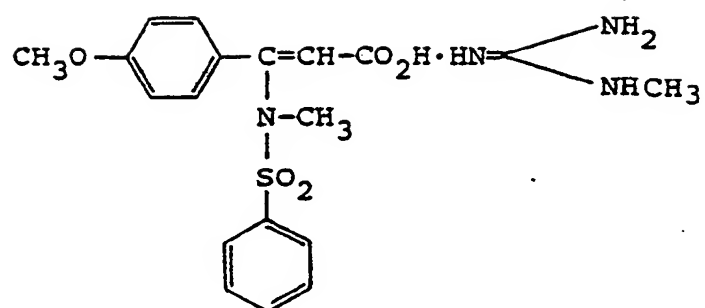


(25)

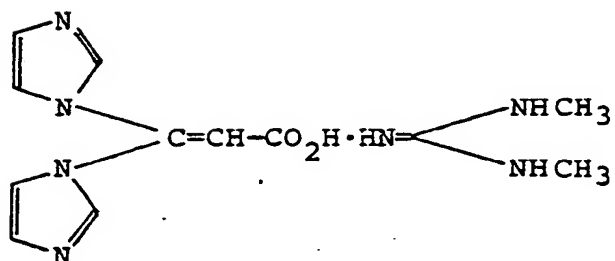


-15
24.

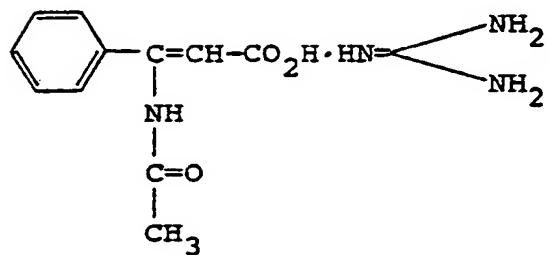
(26)



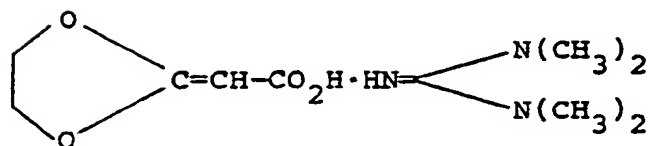
(27)



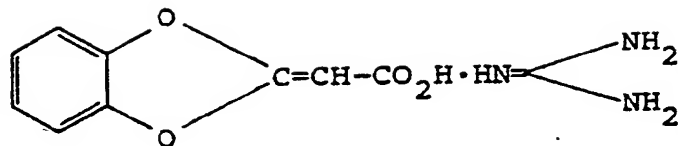
(28)



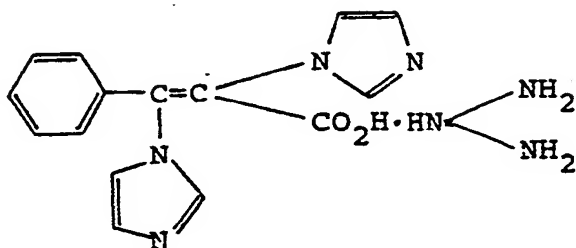
(29)



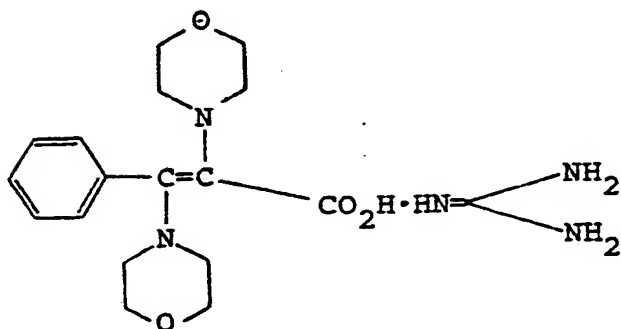
(30)



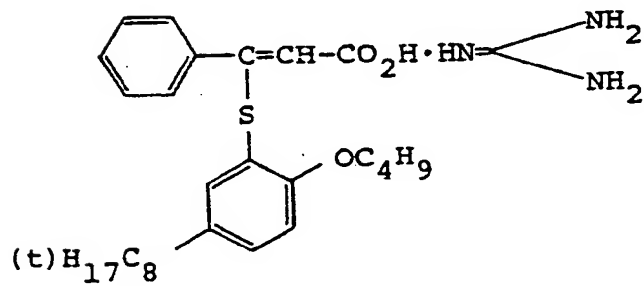
(31)



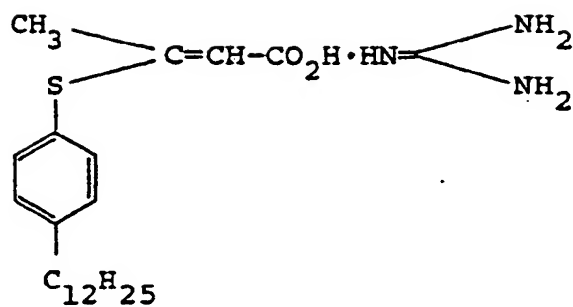
(32)



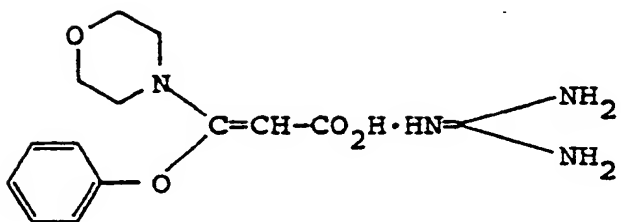
(33)



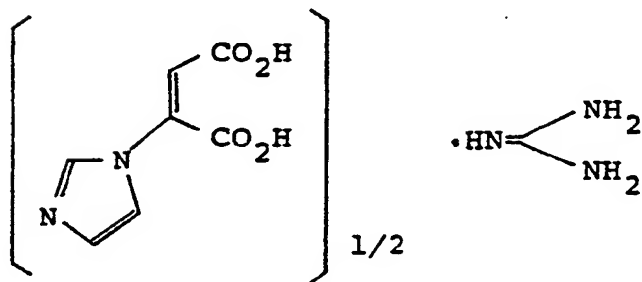
(34)



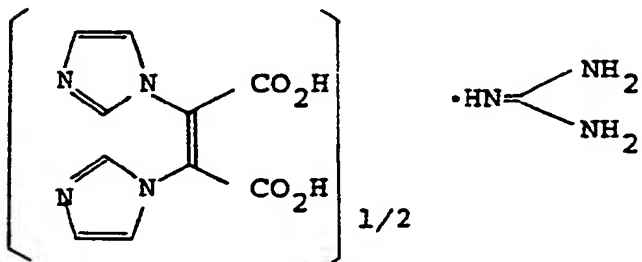
(35)



(36)



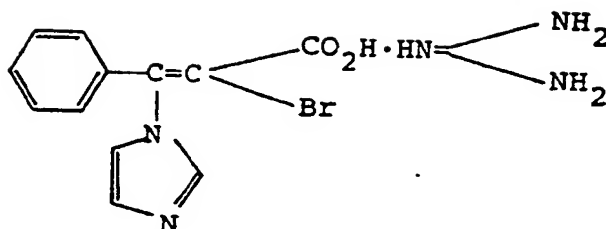
(37)



1

(38)

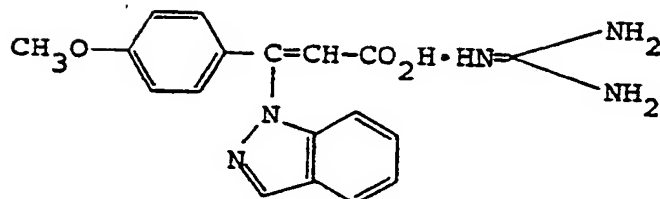
5



10

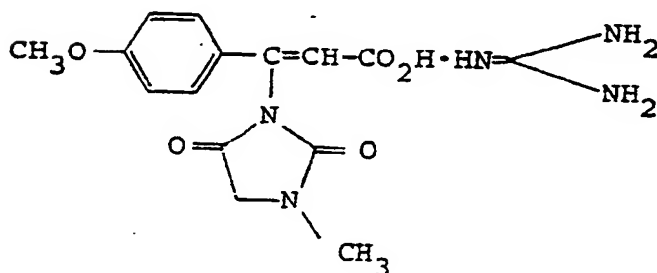
(39)

15



(40)

20



25

- 30 Der erfindungsgemäß verwendete Basenvorläufer kann nach verschiedenen Verfahren synthetisiert werden. Insbesondere kann er leicht synthetisiert werden durch:
- (A) Addition eines nukleophilen Reagens an die β -Position eines Acetylen-carbonsäureesterderivats;
- 35 (B) Additionsfreisetzung eines nukleophilen Reagens an der β -Position eines β -Halogenacrylsäureesterderivats; oder (C) Reaktion eines α, β -Dihalogenpropionsäure-

1 derivats mit einem nukleophilen Reagens.

Die durch die vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Basenvorläufer sind im allgemeinen cis-trans-
5 Isomere, d.h. diejenigen, die durch Gemische der obengenannten Formeln (I) und (II) jeweils dargestellt sind.

Nachstehend wird ein Verfahren zur Synthese des erfindungsgemäß verwendeten Basenvorläufers unter Bezugnahme
10 auf ein spezifisches Beispiel beschrieben.

Synthesebeispiel

Synthese des Basenvorläufers (1).

Phenylpropiolsäure wurde nach dem in "J.Chem.Soc.", Band
15 83, Seite 1154, beschriebenen Verfahren synthetisiert.

Zu einer Mischung von 42 g Phenylpropiolsäure und 50 ml Methylenchlorid wurden 42 ml Thionylchlorid zugegeben und die Mischung wurde durch Erhitzen auf einem Wasserbad
20 mild unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Die dabei erhaltene blaßgelbe Flüssigkeit wurde vorsichtig zu 300 ml Methanol unter Kühlen mit Eis zugegeben.
25 Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 44,5 g fast reines Methylphenylpropiolat erhielt.

30 Eine Mischung von 28 g des auf diese Weise erhaltenen Methylphenylpropiolats, 35,7 g Imidazol und 60 ml trockenem Acetonitril wurde durch 3-stündiges Erhitzen unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Acetonitril
35 unter vermindertem Druck abdestilliert und zu dem Rückstand wurden 300 ml Wasser und 200 ml Ethylacetat zugegeben. Die Mischung wurde gründlich geschüttelt und

- 1 die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser ge-
waschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter
vermindertem Druck abdestilliert und der dabei erhal-
tene Rückstand wurde durch Silicagelchromatographie ge-
5 reinigt, wobei man 34,2 g des Addukts (ein Gemisch der
cis- und trans-Formen) in Form einer farblosen visko-
sen Flüssigkeit erhielt.

- Das auf diese Weise erhaltene Addukt wurde in 50 ml
10 Methanol gelöst und die erhaltene Lösung wurde vorsich-
tig zu 500 ml einer wäßrigen 1 n Natriumhydroxidlösung
unter Kühlen mit Eis zugegeben. Die Mischung wurde bei
5 bis 10°C gerührt, bis sie zu einer einheitlichen
Lösung wurde. Dann wurde die Lösung weitere 1 h lang
15 bei 5 bis 10°C gerührt und mit kalter verdünnter Chlorwas-
serstoffsäure unter Kühlen mit Eis bis auf pH 5 bis 6 neu-
tralisiert. Das isolierte blaßgelbe Öl kristallisierte
langsam aus. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle
wurden durch Filtrieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen
20 und an der Luft getrocknet, wobei man 24 g 8-(1-
Imidazolyl)zimtsäure (ein Gemisch der cis- und trans-
Formen) erhielt.

- 21,4 g der so erhaltenen 8-(1-Imidazolyl)zimtsäure wurden
25 in 100 ml Methanol gelöst und zu der Lösung wurde in
kleinen Portionen eine Lösung zugegeben, die 9,0 g
Guanidincarbonat, gelöst in 50 ml Wasser, enthielt. Nach
1-stündigem Rühren der Mischung bei Raumtemperatur
wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei
30 50°C oder weniger abdestilliert, wobei man 27,4 g des
Basenvorläufers (1) in Form einer farblosen viskosen
Flüssigkeit erhielt.

- Andere Basenvorläufer können analog zu dem vorstehend
35 beschriebenen Verfahren synthetisiert werden.

Der erfindungsgemäß verwendete Basenvorläufer ist ins-

1 besondere wirksam, wenn er zusammen mit einer spektral
sensibilisierten lichtempfindlichen Silberhalogenid-
emulsion verwendet wird und in diesem Falle ist der
Grad der Erhöhung der Bilddichte besonders groß.

5

Die spektrale Sensibilisierung der Silberhalogenidemul-
sionen kann durchgeführt werden unter Verwendung von
Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen. Zu geeigne-
ten Farbstoffen, die verwendet werden können, gehören
10 Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, komplexe Cyanin-
farbstoffe, komplexe Merocyaninfarbstoffe, holopolare
Cyaninfarbstoffe, Hemicyaninfarbstoffe, Styrylfarbstof-
fe und Hemioxonolfarbstoffe. Unter diesen Farbstoffen
sind die Cyaninfarbstoffe, die Merocyaninfarbstoffe und
15 die komplexen Merocyaninfarbstoffe besonders geeignet.
Irgendein üblicherweise für Cyaninfarbstoffe verwendeter
Kern bzw. Ring, wie z.B. ein basischer heterocyclischer
Kern bzw. Ring, ist anwendbar auf die erfindungsgemäß
verwendbaren Farbstoffe, wie z.B. ein Pyrrolin-, Oxazol-
20 lin-, Thiazolin-, Pyrrol-, Oxazol-, Thiazol-, Selenazol-,
Imidazol-, Tetrazol- oder Pyridinkern bzw. -ring. Außer-
dem können auch Kerne bzw. Ringe, die gebildet werden
durch Kondensieren von alicyclischen Kohlenwasserstoff-
ringen mit diesen Kernen bzw. Ringen, und Kerne bzw.
25 Ringe, die gebildet werden durch Kondensieren von aroma-
tischen Kohlenwasserstoffringen mit diesen Kernen bzw.
Ringen, beispielsweise ein Indolenin-, Benzindolenin-,
Indol-, Benzoxazol-, Naphthoxazol-, Benzothiazol-,
Naphthothiazol-, Benzoselenazol-, Benzimidazol- oder
30 Chinolinkern bzw. -ring ebenfalls verwendet werden. Die
Kohlenstoffatome dieser Kerne bzw. Ringe können substitu-
iert sein.

In Merocyaninfarbstoffen und komplexen Merocyaninfarb-
35 stoffen können zu Kernen bzw. Ringen mit einer Keto-
methylenstruktur gehören 5- oder 6-gliedrige heterocycli-
sche Kerne bzw. Ringe, wie z.B. ein Pyrazolin-5-on-,

1 Thiohydantoin-, 2-Thiooxazolidin-2,4-dion-, Thiazolidin-
2,4-dion-, Rhodanin- oder Thiobarbitursäurekern bzw.
-ring.

5 Diese Sensibilisierungsfarbstoffe können einzeln ver-
wendet werden, sie können aber auch in Form einer Kombina-
tion davon verwendet werden. Eine Kombination von Sensi-
bilisierungsfarbstoffen wird häufig verwendet, insbe-
sondere zum Zwecke der Supersensibilisierung.

10 Zu geeigneten Sensibilisierungsfarbstoffen gehören dieje-
nigen, wie sie in der DE-PS 929 080, in den US-PS
2 493 748, 2 503 776, 2 519 001, 2 912 329, 3 656 959,
3 672 897, 3 694 217, 4 025 349 und 4 046 572, in der
15 GB-PS 1 242 588 und in den japanischen Patentpublikationen
14030/69 und 24844/77 beschrieben sind.

Eine geeignete Menge des Sensibilisierungsfarbstoffes,
die verwendet werden soll, beträgt etwa 0,001 bis etwa 20 g,
20 vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 2 g pro 100 g des in der
Emulsion enthaltenen Silbers.

Die verwendete Menge des erfindungsgemäß eingesetzten
Basenvorläufers kann innerhalb eines breiten Bereiches
25 variieren. Zweckmäßig wird er in einer Menge von etwa
50 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise in einem Bereich von
etwa 0,01 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
wicht der getrockneten Überzüge des lichtempfindlichen
Materials, verwendet.

30 Es kann irgendeine Einheits- und irgendeine Schichtstruktur
auf das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material auf-
gebracht bzw. angewendet werden. Der Basenvorläufer kann
in irgendeine der verschiedenen Schichten des licht-
35 empfindlichen Materials eingearbeitet werden. Wenn eine
lichtempfindliche Emulsionsschicht und eine Schicht, die
eine einen Farbstoff liefernde Substanz enthält, getrennt

1 hergestellt werden, kann der Basenvorläufer in irgend-
eine dieser Schichten eingearbeitet werden. Außerdem
kann er in eine Zwischenschicht oder in eine Schutz-
schicht eingearbeitet werden.

5

Darüber hinaus können auch zwei oder mehr erfindungsge-
mäß verwendete Basenvorläufer eingesetzt werden.

10 Erfindungsgemäß wird ein Silberhalogenid als licht-
empfindliche Substanz bevorzugt verwendet.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Silberhalogenid kann
es sich um irgendein konventionelles lichtempfindliches
Silberhalogenid, beispielsweise um Silberchlorid, Silber-
15 chloridbromid, Silberchloridjodid, Silberbromid, Silber-
jodidbromid, Silberchloridjodidbromid und Silberjodid,
handeln.

20 Es kann irgendein konventionelles Verfahren zur Herstel-
lung dieser Silberhalogenide angewendet werden, z.B. ein
typisches Verfahren zur Herstellung von Silberjodidbro-
mid, bei dem zuerst eine Silbernitratlösung zu einer
Kaliumbromidlösung zugegeben wird zur Bildung von Silber-
bromidkörnchen und dann Kaliumjodid zu der Mischung zuge-
25 geben wird.

Es können zwei oder mehr Silberhalogenide, in denen die
Korngröße und/oder die Halogenzusammensetzung voneinan-
der verschieden sind, in Kombination verwendet werden.

30

Die durchschnittliche Korngröße des erfindungsgemäß ver-
wendeten Silberhalogenids beträgt vorzugsweise etwa 0,001
bis etwa 10 μm , insbesondere etwa 0,001 bis etwa 5 μm .

35 Das erfindungsgemäß verwendete Silberhalogenid kann un-
sensibilisiert oder chemisch sensibilisiert sein mit
einem konventionellen chemischen Sensibilisierungsmittel,

- 1 wie z.B. Verbindungen von Schwefel, Selen oder Tellur
oder Verbindungen von Gold, Platin, Palladium, Rhodium
oder Iridium, einem Reduktionsmittel, wie z.B. einem
Zinnhalogenid, oder einer Kombination davon. Einzelhei-
5 ten geeigneter Sensibilisierungsverfahren sind in
T.H.James, "The Theory of the Photographic Process",
Seiten 149 bis 169 (4. Auflage, 1977), beschrieben.

- Eine geeignete Beschichtungsmenge des erfindungsgemäßen
10 lichtempfindlichen Silberhalogenids beträgt etwa 1 mg
bis etwa 10 g/m², berechnet als Silber.

- Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des er-
findungsgemäßen wärmeentwickelbaren lichtempfindlichen
15 Materials wird zusammen mit dem Silberhalogenid ein organi-
sches Silbersalz-Oxidationsmittel verwendet. Bei dem orga-
nischen Silbersalz-Oxidationsmittel handelt es sich um
ein Silbersalz, das durch Umsetzung mit der nachstehend
beschriebenen, einen reduzierenden Farbstoff liefernden
20 Substanz oder mit beliebigen Reduktionsmitteln, die
zusammen mit den bilderzeugenden Substanzen vorliegen,
ein Silberbild bildet, wenn es auf eine Temperatur über
etwa 80°C, vorzugsweise über etwa 100°C in Gegenwart von
belichtetem Silberhalogenid erhitzt wird. Durch kombinier-
25 te Verwendung eines solchen organischen Silbersalz-Oxida-
tionsmittels kann ein lichtempfindliches Material erhal-
ten werden, das eine höhere Farbdichte ergibt.

- Das in Kombination mit einem organischen Silbersalz-
30 Oxidationsmittel verwendete Silberhalogenid enthält
nicht notwendigerweise reine Silberjodidkristalle im
Falle der Verwendung des Silberhalogenids allein. Es
kann irgendein beliebiges Silberhalogenid, das an sich
bekannt ist, verwendet werden.

- 35 Zu Beispielen für solche organischen Silbersalz-Oxida-
tionsmittel gehören diejenigen, wie sie in der US-PS

1 4 500 626 beschrieben sind, und insbesondere gehören dazu die folgenden.

5 Es kann ein Silbersalz einer organischen Verbindung mit einer Carboxylgruppe verwendet werden, beispielsweise ein Silbersalz einer aliphatischen Carbonsäure und ein Silbersalz einer aromatischen Carbonsäure.

10 Außerdem kann ein Silbersalz einer Verbindung, die eine Mercaptogruppe oder eine Thiongruppe enthält, oder eines Derivats davon verwendet werden.

15 Ferner kann ein Silbersalz einer Verbindung verwendet werden, die eine Iminogruppe enthält, wie z.B. ein Silbersalz von Benzotriazol und einem Derivat davon, wie in der japanischen Patentpublikation 30 270/69 und in der US-PS 3 635 719 beschrieben, beispielsweise ein Silbersalz von Benzotriazol, ein Silbersalz eines alkylsubstituierten Benzotriazols, wie z.B. ein Silbersalz von Methylbenzotriazol, ein Silbersalz eines halogensubstituierten Benzotriazols, wie z.B. ein Silbersalz von 5-Chlorobenzotriazol, ein Silbersalz von Carboimidobenzotriazol, wie z.B. ein Silbersalz von Butylcarboimidobenzotriazol, ein Silbersalz von 1,2,4-Triazol oder 1-H-Tetrazol, wie in der 25 US-PS 4 220 709 beschrieben, ein Silbersalz von Carbazol, ein Silbersalz von Saccharin, ein Silbersalz von Imidazol und einem Imidazolderivat.

30 Darüber hinaus können als organische Metallsalz-Oxidationsmittel erfindungsgemäß ein Silbersalz, wie es in "Research Disclosure", Band 170, Nr. 17029 beschrieben ist, und ein organisches Metallsalz, wie z.B. Kupferstearat, verwendet werden.

35 Verfahren zur Herstellung dieser Silberhalogenide und organischen Silbersalz-Oxidationsmittel und Verfahren

1 zum Mischen derselben sind in "Research Disclosure", Nr.
17029, in den japanischen OPI-Patentanmeldungen
42529/76, 13224/74 und 17216/75 und in den US-PS
3 700 458 und 4 076 539 beschrieben.

5 Eine geeignete Beschichtungsmenge des lichtempfindlichen
Silberhalogenids und des organischen Silbersalz-Oxida-
tionsmittels, die erfindungsgemäß verwendet wird, ist
eine Gesamtmenge von etwa 50 mg bis etwa 10 g pro m²,
10 berechnet als Silber.

Erfindungsgemäß kann zusätzlich zu Silber als Bilderzeu-
gungssubstanz eine große Vielzahl von bilderzeugenden
Substanzen verwendet werden.

15 So können beispielsweise erfindungsgemäß Kuppler verwendet
werden, die durch Binden an die Oxidationsprodukte von
Entwicklerverbindungen, wie sie bei der konventionellen
Flüssigentwicklungsbehandlung verwendet werden, Farbbil-
20 der bilden können, wobei zu spezifischen Beispielen dafür
gehören Purpurrotkuppler, wie z.B. 5-Pyrazolonkuppler,
Pyrazolobenzimidazolkuppler, Cyanoacetylcumaronkuppler
und offenkettige Acylacetonitrilkuppler, Gelbkuppler,
wie z.B. Acylacetamidkuppler (beispielsweise Benzoylacet-
25 anilide und Pivaloylacetanilide) und Blaugrünkuppler,
wie z.B. Naphtholkuppler und Phenolkuppler.

Es ist allgemein erwünscht, daß diese Kuppler durch eine
hydrophobe Gruppe (d.h. eine "Ballastgruppe") in ihren
30 Molekülen nicht-diffusionsfähig gemacht werden sollten
oder daß die Kuppler polymere Kuppler sein sollten. Die
Kuppler können entweder 4-Äquivalent- oder 2-Äquivalent-
Kuppler in bezug auf Silberionen sein. Außerdem können
diese Kuppler gefärbte Kuppler mit einem Farbkorrektur-
effekt oder Kuppler, die bei der Entwicklung Entwicklungs-
35 verzögerer freisetzen (d.h. DIR-Kuppler), sein.

1 Zusätzlich können Farbstoffe, die bei Anwendung von licht-
empfindlichen Silberfarbstoffbleichverfahren positive
Farbbilder liefern können, wie z.B.

Farbstoffe, wie sie in "Research Disclosure", Seiten 30 bis
5 32, RD-14433 (April 1976); in "Research Disclosure",
Seiten 14 bis 15, RD-15227 (Dezember 1976), und in der
US-PS 4 235 957 beschrieben sind, und Leucofarbstoffe,
wie sie in den US-PS 3 985 565 und 4 022 617 beschrieben
sind, verwendet werden.

10

Es können auch Farbstoffe verwendet werden, in die
Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppen einge-
führt worden sind, wie in "Research Disclosure",
Seiten 54 bis 58, RD-16966 (Mai 1978), beschrieben.

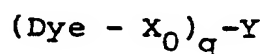
15

Darüber hinaus können einen Farbstoff liefernde Substanzen
verwendet werden, wie sie in den EP 67 455 und 79 056, in
der DE-PS 3 217 853 beschrieben sind, die durch eine Kupp-
lungsreaktion mit Reduktionsmitteln, die durch eine Redox-
20 reaktion mit Silberhalogenid oder organischen Silbersalz-
Oxidationsmitteln unter hohen Temperaturen oxidiert wor-
den sind, bewegliche Farbstoffe freisetzen, und einen
Farbstoff liefernde Substanzen, wie sie in den EP
66 282 und 76 492, in der DE-PS 3 215 485 und in den
25 japanischen OPI-Patentanmeldungen 154 445/84 und
152 440/84 beschrieben sind, die eine Redoxreaktion
eingehen mit Silberhalogenid oder organischen Silbersalz-
Oxidationsmitteln unter hohen Temperaturen und als Er-
gebnis dieser Reaktion bewegliche Farbstoffe freisetzen.

30

Einen Farbstoff liefernde Substanzen, die in den vor-
stehend beschriebenen Verfahren verwendet werden können,
werden vorzugsweise durch die folgende Formel darge-
stellt:

35



(C I)

- 1 worin bedeuten:
- Dye einen Farbstoff, der beweglich wird, wenn er
 aus dem Molekül der durch die Formel (CI)
 dargestellten Verbindung freigesetzt wird;
- 5 X_0 eine Einfachbindung oder eine verbindende
 Gruppe;
- q die Zahl 1; und
- Y eine Gruppe, die entsprechend oder gegenent-
 sprechend den lichtempfindlichen Silbersal-
 zen Dye freisetzt, mit einem bildmäßig verteil-
- 10 ten latenten Bild, wobei das Diffusionsver-
 mögen eines freigesetzten Farbstoffes von dem-
 jenigen der durch $(\text{Dye}-X_0)_q-Y$ dargestellten
 Verbindung verschieden ist.

15 Der durch Dye dargestellte Farbstoff ist vorzugsweise
 ein Farbstoff mit einer hydrophilen Gruppe. Zu Bei-
 spielen für den Farbstoffe, die verwendet werden können,
 gehören Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Anthrachinon-

20 farbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe, Styrylfarbstoffe,
 Nitrofarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Carbonylfarbstoffe
 und Phthalocyaninfarbstoffe. Diese Farbstoffe können
 auch in einer farbverschobenen Form mit vorübergehend
 kürzeren Wellenlängen verwendet werden, wobei die Origi-

25 nalfarbe desselben bei der Entwicklungsbehandlung wieder
 zurückgewonnen werden kann.

 Darüber hinaus können Farbstoffe, wie sie in dem EP
 76 492 beschrieben sind, verwendet werden.

30 Zu Beispielen für die verbindende Gruppe, die durch X_0
 dargestellt ist, gehören -NR- (worin R ein Wasserstoff-
 atom, eine Alkylgruppe oder eine substituierte Alkyl-
 gruppe darstellt), $-SO_2-$, $-CO-$, eine Alkylengruppe,

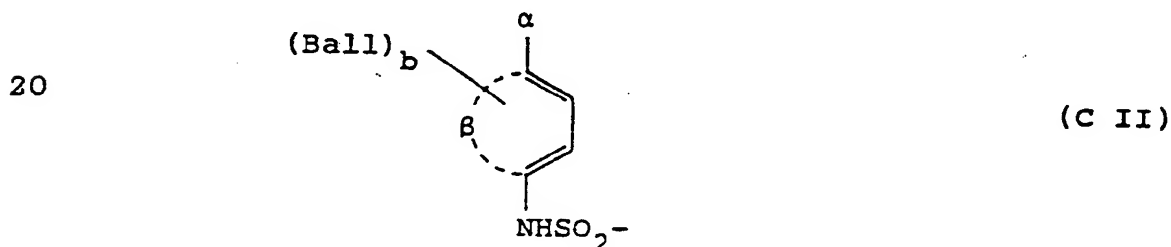
35 eine substituierte Alkylengruppe, eine Phenylengruppe,
 eine substituierte Phenylengruppe, eine Naphthylen-
 gruppe, eine substituierte Naphthylengruppe, $-O-$,

- 1 -SO- oder eine Gruppe, die zwei oder mehr der obenge-
nannten Gruppen in Kombination enthält.

- 5 Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen von Y
in der Formel (CI) näher beschrieben.

- 10 Bei einer Ausführungsform wird Y so gewählt, daß die
durch die Formel (CI) dargestellte Verbindung eine ein
nicht-diffusionsfähiges Bild bildende Verbindung ist,
die als Ergebnis der Entwicklung oxidiert wird, wodurch
sie einer Selbstspaltung und Freisetzung eines diffu-
sionsfähigen Farbstoffes unterliegt.

- 15 Ein Beispiel für Y, das für Verbindungen dieses Typs
wirksam ist, ist eine N-substituierte Sulfamoylgruppe.
Nachstehend wird beispielsweise eine Gruppe, die durch
die Formel (CII) dargestellt wird, für Y erläutert:



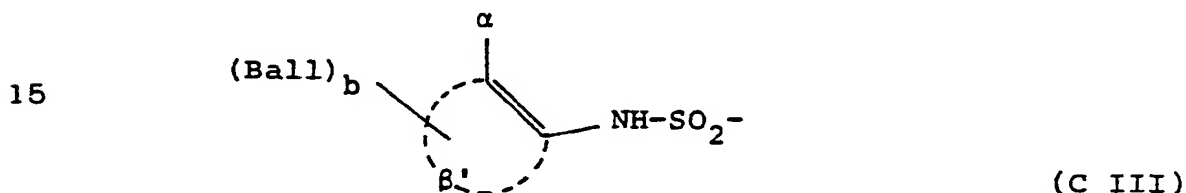
- 25 worin bedeuten:

- 30 B die Nichtmetallatome, die erforderlich sind
zur Bildung eines Benzolringes, der gegebenen-
falls mit einem Kohlenstoffring oder einem
Heteroring kondensiert sein kann unter Bildung
beispielsweise eines Naphthalinringes, eines
Chinolinringes, eines 5,6,7,8-Tetrahydro-
naphthalinringes, eines Chromanringes oder
dgl.;
- 35 α eine Gruppe der Formel $-OG^{11}$ oder $-NHG^{12}$ (wo-
rin G^{11} Wasserstoff oder eine Gruppe dar-
stellt, die bei der Hydrolyse eine Hydroxyl-

- 1 gruppe bildet, und G^{12} Wasserstoff, eine Alkyl-
 gruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine
 hydrolysierbare Gruppe darstellt);
 Ball eine Ballastgruppe; und
 5 b die ganze Zahl 0, 1 oder 2.

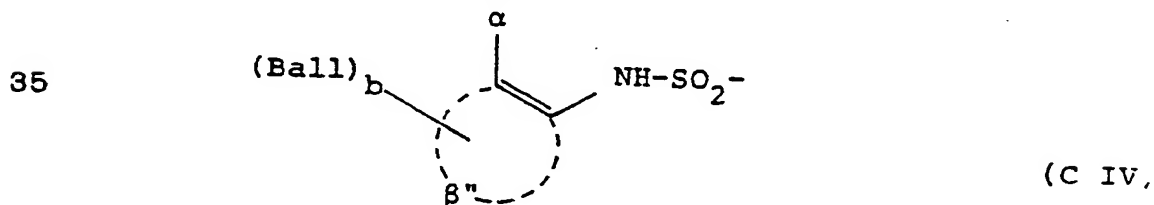
Spezifische Beispiele für diesen Typ von Y sind in den
 japanischen OPI-Patentanmeldungen 33826/73 und 50736/78
 beschrieben.

- 10 Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung
 geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel



- 20 worin Ball, α und b wie in bezug auf (CII) definiert
 sind, B' die Atome darstellt, die erforderlich sind zur
 Bildung eines Kohlenstoffringes, beispielsweise eines
 Benzolringes, der gegebenenfalls kondensiert sein kann
 mit einem anderen Kohlenstoffring oder einem Hetero-
 25 ring unter Bildung eines Naphthalinringes, eines Chinolin-
 ringes, eines 5,6,7,8-Tetrahydronaphthalinringes, eines
 Chromanringes oder dgl. Spezifische Beispiele für diesen
 Typ von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen
 113624/76, 12642/81, 16131/81, 16130/81, 4043/82 und
 30 650/82 und in der US-PS 4 053 312 beschrieben.

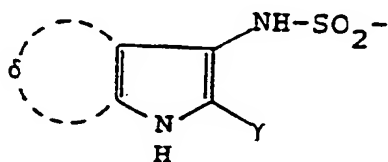
Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbin-
 dung geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel:



1 worin Ball, α und β die gleichen Bedeutungen haben wie
sie in bezug auf die Formel (CII) angegeben
worden sind, und worin β'' die Atome darstellt,
die erforderlich sind zur Bildung eines Hetero-
5 ringes, wie z.B. eines Pyrazol-, Pyridin-
Ringes oder dgl., wobei dieser Heteroring
gegebenenfalls an einen Kohlenstoffring oder
einen Heteroring gebunden ist. Spezifische
Beispiele dieses Typs von Y sind in der japani-
10 schen OPI-Patentanmeldung 104343/76 beschrieben.

Noch weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von
Verbindung geeignet sind, sind solche der allgemeinen
Formel

15



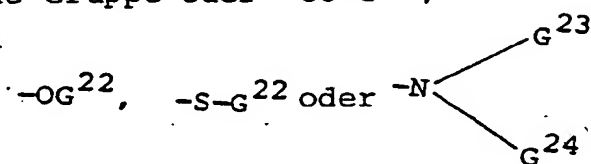
(C V)

20 worin bedeuten:

γ

vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine sub-
stituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-
oder heterocyclische Gruppe oder $-\text{CO}-\text{G}^{21}$,
worin G^{21} darstellt

25



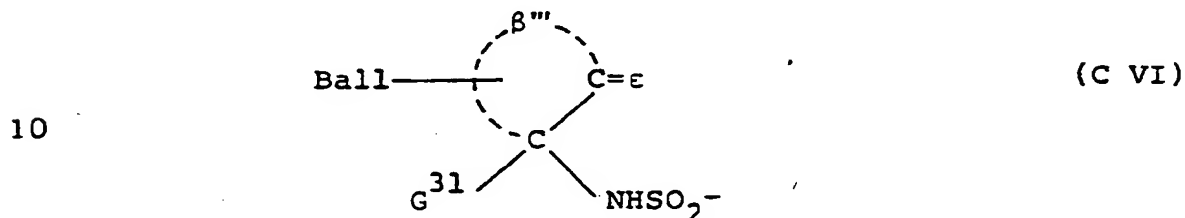
30

(worin G^{22} ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-
gruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Aryl-
gruppe darstellt, G^{23} die gleiche Gruppe ist,
wie sie für G^{22} definiert ist, oder worin G^{23}
eine Acylgruppe darstellt, die von einer ali-
phatischen oder aromatischen Carbonsäure oder
Sulfonsäure abgeleitet ist, und G^{24} ein Was-
serstoffatom oder eine unsubstituierte oder
35 substituierte Alkylgruppe darstellt); und
 δ einen Rest, der zur Vervollständigung eines kon-
densierten Benzolringes erforderlich ist.

35

δ

- 1 Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 104 343/76, 46730/78, 130122/79 und 85055/82 beschrieben.
- 5 Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung geeignet sind, sind solche der Formel:



worin bedeuten:

- 15 Ball die gleichen Reste, wie sie in bezug auf die Formel (CII) angegeben worden sind;
- ε ein Sauerstoffatom oder =NG³² (worin G³² eine Hydroxylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe darstellt) (Beispiele für H₂N-G³², das zur Bildung der Gruppe =NG³² verwendet werden soll, sind z.B. Hydroxylamin, Hydrazine, Semicarbazide, Thiosemicarbazide und dgl.);
- 20 β''' einen gesättigten oder ungesättigten nicht-aromatischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Kohlenwasserstoffring; und
- 25 G³¹ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom (z.B. ein Fluoratom, ein Chloratom, ein Bromatom und dgl.).

30 Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 3 819/78 und 48 534/79 beschrieben.

35 Weitere Beispiele für Y dieses Typs von Verbindung sind in den japanischen Patentpublikationen 32 129/73, 39 165/73, in der japanischen OPI-Patentanmeldung

1

5



15

20

25

30

35

DOCID: <DE 3530063A1_1_>

Beispiele von Y, die für diesen Typ von Verbindung wirk-
sam sind, sind solche der allgemeinen Formel



20

 α''

G⁵¹

a

G⁵²

30

G⁵³

35

G⁵⁴

DOCID: 4DF 3530063A1 1 >

1

wobei dann, wenn G^{54} ein Stickstoffatom dar-
stellt, dieses Wasserstoff aufweist oder sub-
stituiert sein kann durch eine Alkyl- oder
substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlen-
stoffatomen oder einen aromatischen Rest mit
6 bis 20 Kohlenstoffatomen; und

5

G^{55} , G^{56} und G^{57} jeweils Wasserstoff, ein Halogenatom,
eine Carbonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe,
eine Sulfonamidogruppe, eine Alkyloxygruppe
mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen oder eine belie-
bige Gruppe, wie sie für G^{52} definiert ist,
wobei G^{55} und G^{56} einen 5- bis 7-gliedrigen
Ring bilden können und G^{56} darstellen kann

10

15

$$-(G^{51})_a - \overset{G^{52}}{\underset{|}{N}} - G^{53} - G^{54} -$$

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste
 G^{52} , G^{55} , G^{56} und G^{57} eine Ballastgruppe dar-
stellt.

20

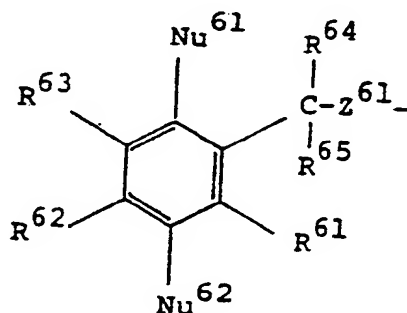
Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in der ja-
panischen OPI-Patentanmeldung 63618/76 beschrieben.

Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung
geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formeln

25

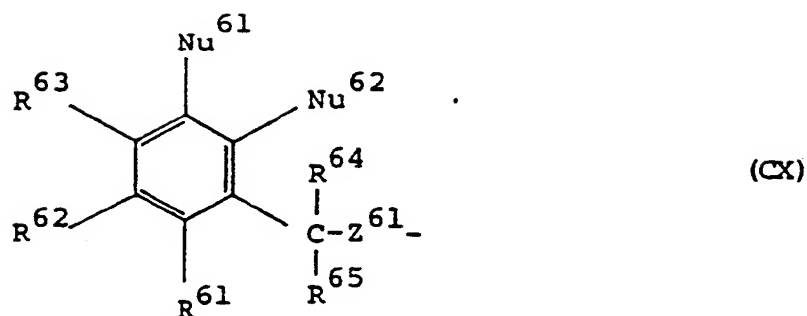
(CIX) und (CX):

30



(C IX)

35



10 worin bedeuten:

Nu⁶¹ und Nu⁶², die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine nukleophile Gruppe oder einen Vorläufer davon;

15 Z⁶¹ eine zweiwertige Atomgruppe, die in bezug auf das durch R⁶⁴ und R⁶⁵ substituierte Kohlenstoffatom elektrisch negativ ist;

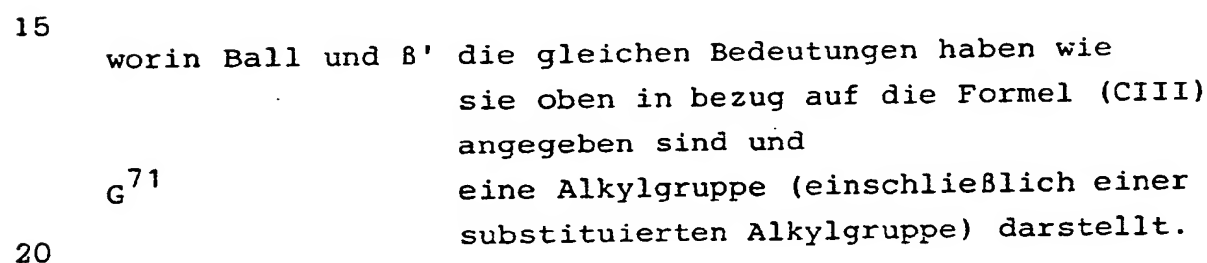
20 R⁶¹, R⁶² und R⁶³ jeweils Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Acylaminogruppe oder worin dann, wenn sie in benachbarten Positionen an dem Ring angeordnet sind, R⁶¹ und R⁶² zusammen mit dem Rest des Moleküls einen kondensierten Ring bilden können oder R⁶² und R⁶³ zusammen mit dem Rest des Moleküls einen kondensierten Ring bilden können;

25 R⁶⁴ und R⁶⁵, die gleich oder verschieden sein können, jeweils Wasserstoff, eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe;

30 wobei mindestens einer der Substituenten R⁶¹, R⁶², R⁶³, R⁶⁴ und R⁶⁵ eine Ballastgruppe aufweist, die genügend groß ist, um die vorstehend beschriebenen Verbindungen unbeweglich zu machen.

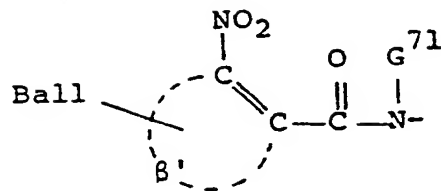
35 Spezifische Beispiele für diesen Typ von Y sind in den

Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbin-
5 dung geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel:



25 Ein anderer Typ von Verbindung, dargestellt durch die
Formel (CI) sind beispielsweise einen Farbstoff liefernde
nicht-diffusionsfähige Substanzen, die selbst keinen
Farbstoff freisetzen, jedoch bei der Umsetzung mit einem
30 Reduktionsmittel einen Farbstoff freisetzen. Mit diesen
Verbindungen werden die Verbindungen, welche die Redox-
reaktion vermitteln (sogenannte Elektronendonoren) in
Kombination bevorzugt verwendet.

BAD ORIGINAL

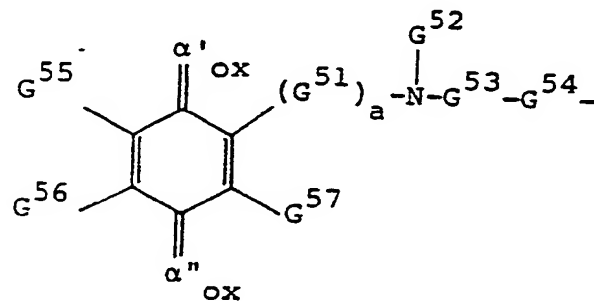


(C XII)

1 worin Ball und B' die gleichen Bedeutungen haben wie
 sie oben in bezug auf die Formel (CIII) angegeben worden
 10 sind und worin G⁷¹ eine Alkylgruppe (einschließlich
 einer substituierten Alkylgruppe) darstellt.

Spezifische Beispiele für diesen Typ von Y sind in den
 japanischen OPI-Patentanmeldungen 35533/78 und
 15 110827/78 beschrieben.

Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbin-
 dung geeignet sind, sind solche, die durch die allge-
 meine Formel dargestellt werden:



(CXIII)

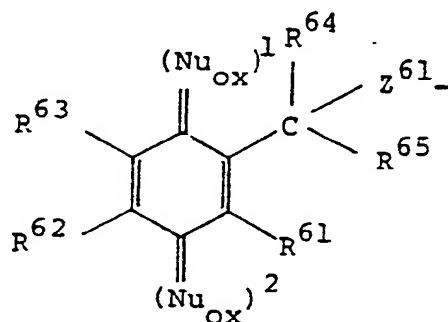
20 worin α' ox und α'' ox Gruppen darstellen, die bei der Reduk-
 tion jeweils α' und α'' bilden können und worin α' , α'' ,
 30 G⁵¹, G⁵², G⁵³, G⁵⁴, G⁵⁵, G⁵⁶, G⁵⁷ und a die gleichen
 Bedeutungen haben wie sie oben in bezug auf die Formel
 (CVIII) angegeben worden sind.

Spezifische Beispiele für Y, wie vorstehend beschrieben,
 35 sind in der japanischen OPI-Patentanmeldung 110 827/78
 und in den US-PS 4 356 249 und 4 358 525 angegeben.

48.

- 1 Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung geeignet sind, sind solche, die dargestellt werden durch die allgemeinen Formeln (CXIVA) und (CXIVB):

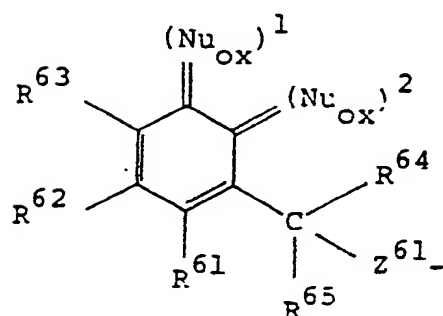
5



(CXIV A)

10

15



(CXIV B)

20

- 25 worin $(\text{Nu}_{\text{ox}})^1$ und $(\text{Nu}_{\text{ox}})^2$, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine oxidierte nukleophile Gruppe darstellen und die übrigen Bedeutungen die gleichen sind wie sie oben in bezug auf die Formeln (CIX) und (CX) angegeben worden sind.

30

Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 130927/79 und 164342/81 angegeben.

35

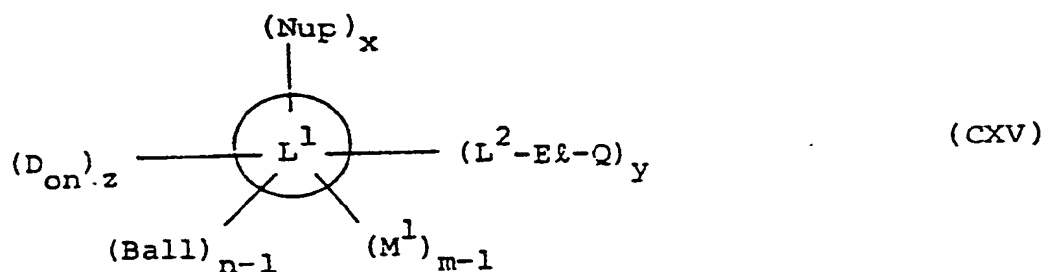
Die veröffentlichten Druckschriften, die in bezug auf die Formeln (CXII), (CXIII), (CXIVA) und (CXIVB) angezogen worden sind, beschreiben Elektronendonoren,

BAD ORIGINAL

1 die in Kombination damit verwendet werden sollen.

Ein noch anderer Typ von Verbindungen, dargestellt durch die Formel (CI) sind beispielsweise LDA-Verbindungen (gebundene Donor-Akzeptor-Verbindungen). Diese Verbindungen sind einen Farbstoff liefernde nicht-diffusionsfähige Substanzen, die in Gegenwart einer Base eine Donor-Akzeptor-Reaktion hervorrufen unter Freisetzung eines diffusionsfähigen Farbstoffes, die jedoch bei der Umsetzung mit dem Oxidationsprodukt einer Entwicklerverbindung praktisch keinen Farbstoff mehr freisetzen.

Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung wirksam sind, sind solche der allgemeinen Formel (CXV) (wobei spezifische Beispiele dafür in der japanischen OPI-Patentanmeldung 60 289/83 beschrieben sind):



25

worin bedeuten:

- n, x, y und z jeweils die Zahl 1 oder 2;
 m eine ganze Zahl von 1 oder mehr;
 D_{on} eine Gruppe, die einen Elektronendonator oder seinen Vorläuferrest enthält;
 30 L¹ eine organische Gruppe, die Nup an -El-Q oder D_{on} bindet;
 Nup einen Vorläufer einer nukleophilen Gruppe;
 35 El ein elektrophiles Zentrum;
 Q eine divalente Gruppe;

- 1 Ball eine Ballastgruppe;
 L² eine verbindende Gruppe; und
 M¹ einen beliebigen Substituenten.

- 5 Bei der Ballastgruppe handelt es sich um eine organi-
 sche Ballastgruppe, welche die den Farbstoff liefernde
 Substanz nicht-diffusionsfähig machen kann, und es
 handelt sich dabei vorzugsweise um eine Gruppe, die eine
 hydrophobe C₈₋₃₂-Gruppe enthält. Eine solche organische
 10 Ballastgruppe ist entweder direkt oder über eine verbind-
 ende Gruppe (z.B. eine Iminobindung, eine Ätherbin-
 dung, eine Thioätherbindung, eine Carbonamidobindung,
 eine Sulfonamidobindung, eine Ureidobindung, eine Ester-
 15 Sulfamoylbinding und dgl. und Kombinationen davon) an die
 einen Farbstoff liefernde Substanz gebunden.

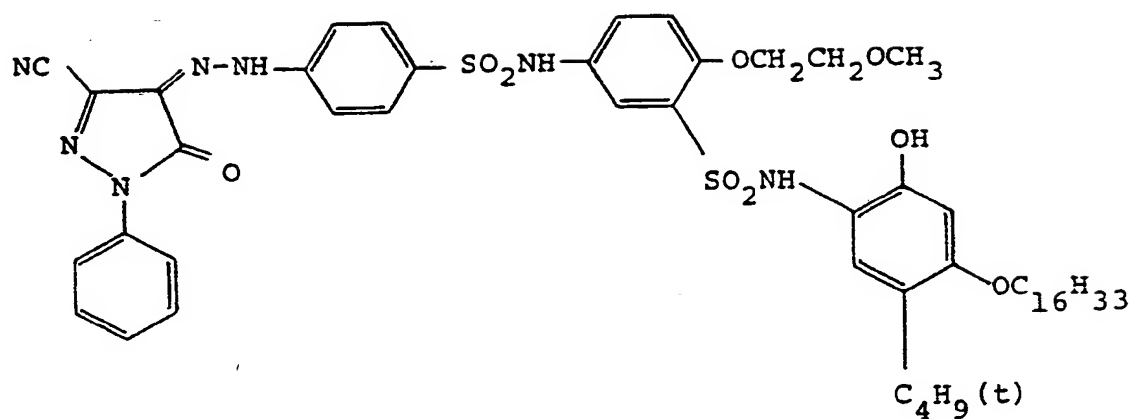
- Es können zwei oder mehr Arten der einen Farbstoff liefernden
 Substanzen gemeinsam verwendet werden. In einem
 20 solchen Falle können zwei oder mehr Arten der einen Farb-
 stoff liefernden Substanzen gemeinsam verwendet werden,
 um die gleiche Farbtönung zu ergeben oder um eine
 schwarze Farbe wiederzugeben.

- 25 Spezifische Beispiele für ein Farbstoffbild bildende
 Substanzen, die erfindungsgemäß verwendet werden können,
 sind in den obengenannten Patentschriften angegeben.
 Nachstehend wird nur ein Teil derselben näher beschrie-
 ben, da die Erläuterung aller bevorzugter Beispiele
 30 derselben zu umfangreich wäre. Nachstehend werden spezi-
 fische Beispiele für die durch die Formel (CI) darge-
 stellten, einen Farbstoff liefernden Substanzen ange-
 geben:

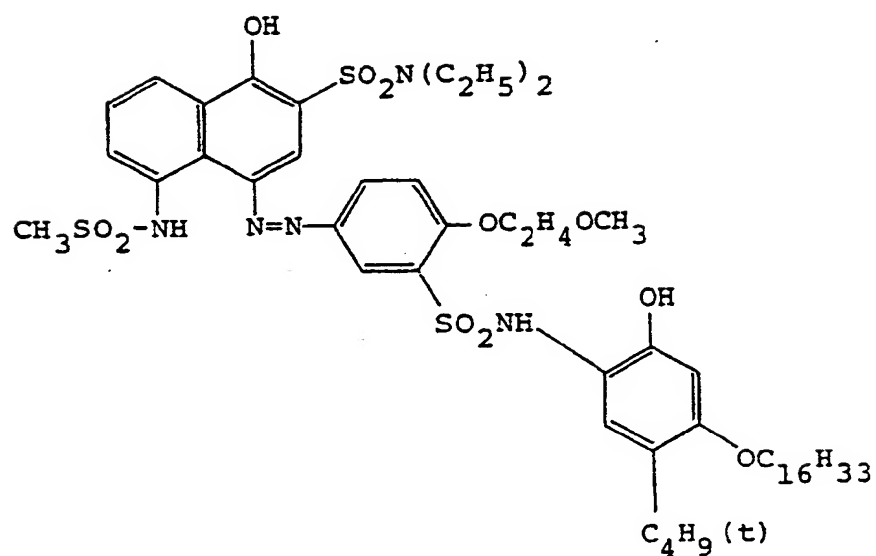
3530063

-46-
51.

CI-1



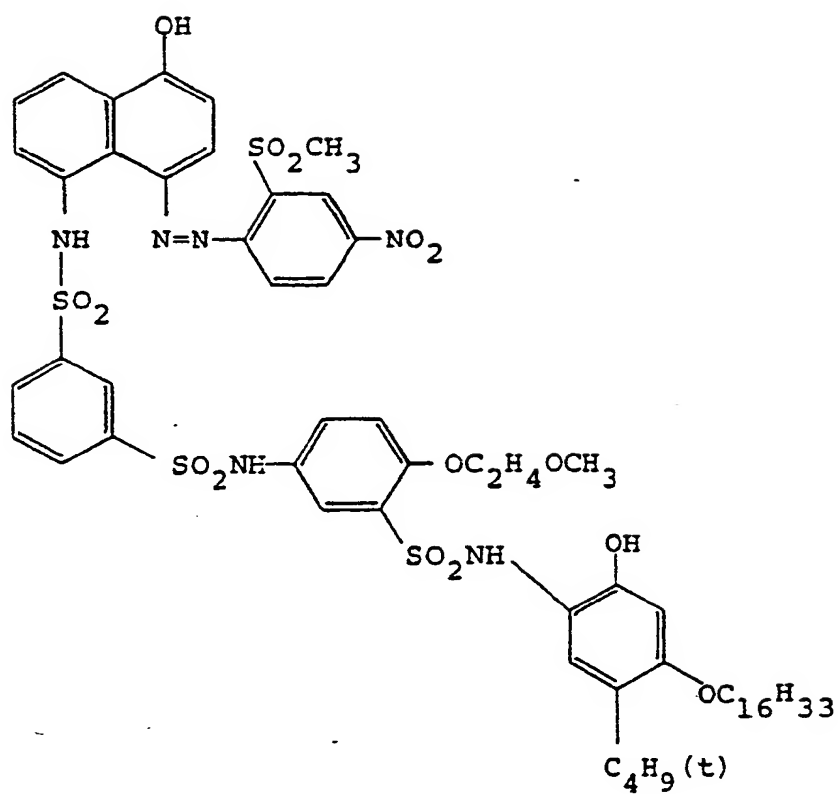
CI-2



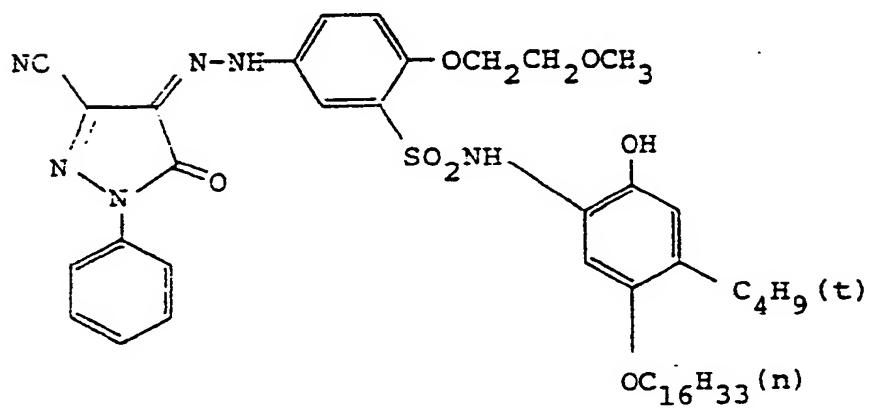
3530063

52.

CI-3



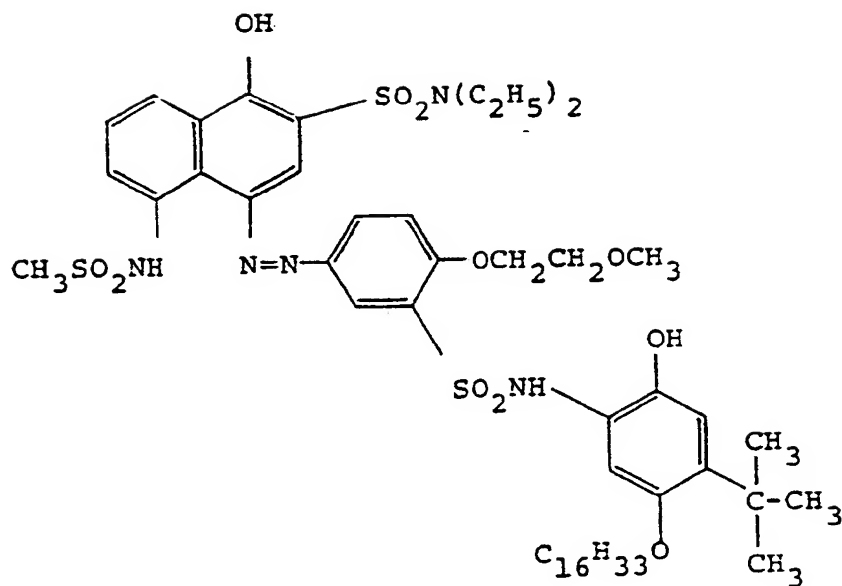
CI-4



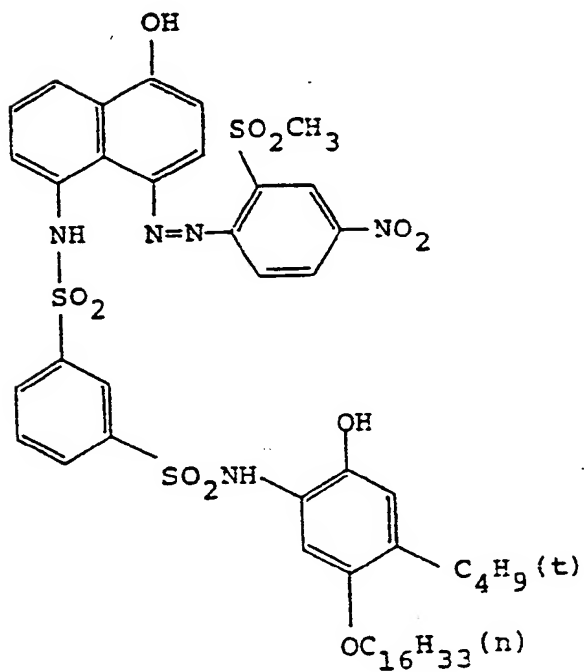
3530063

. 53 .

CI-5

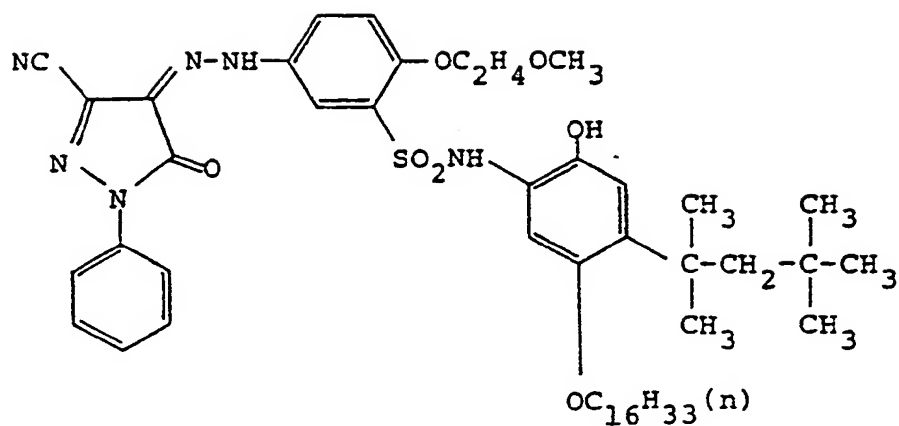


CI-6

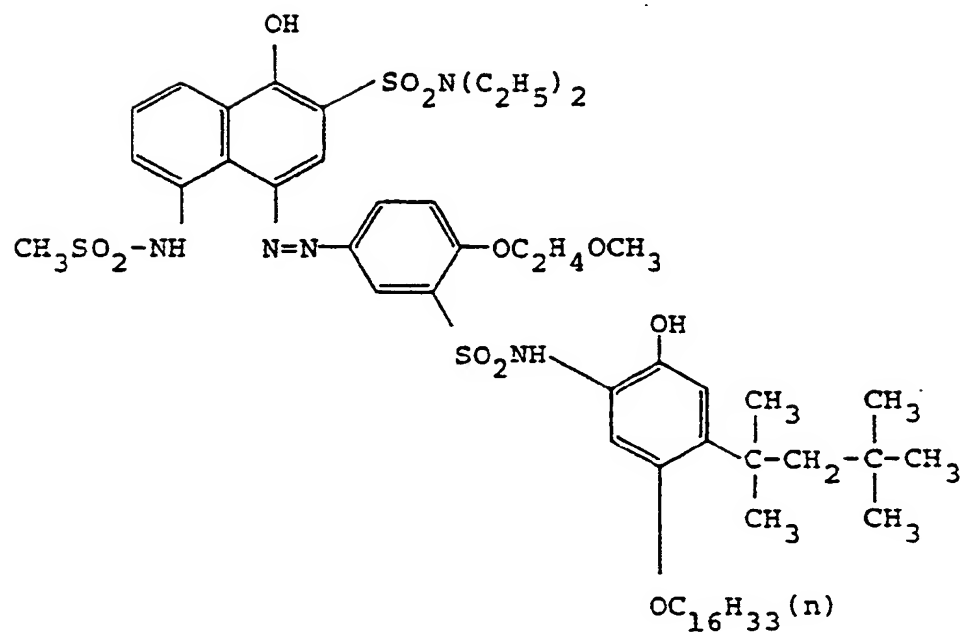


. 54 .

CI-7



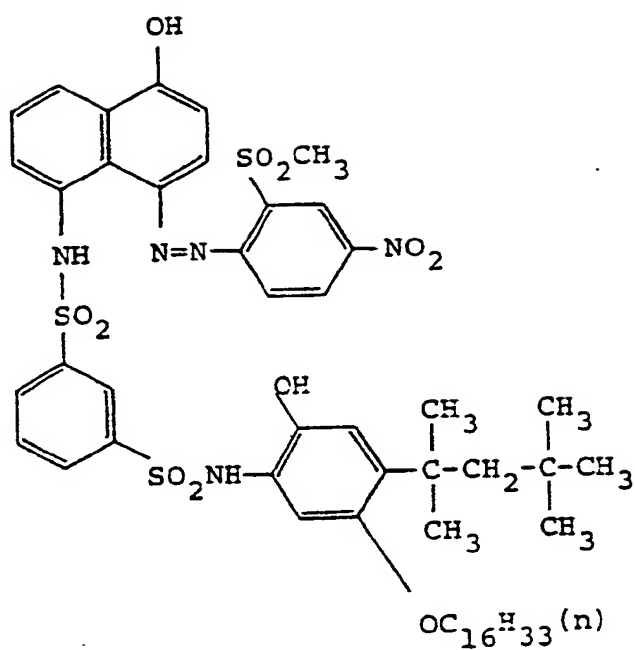
CI-8



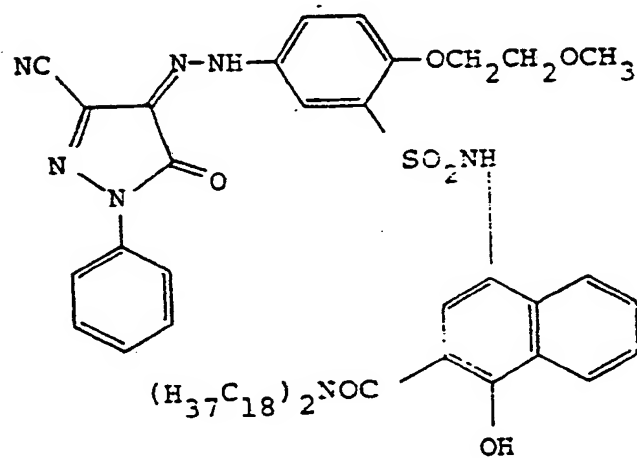
3530063

. 55.

CI-9



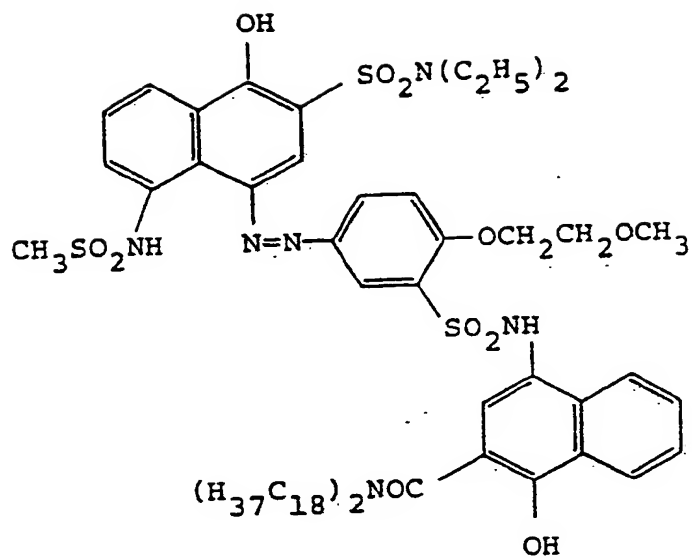
CI-10



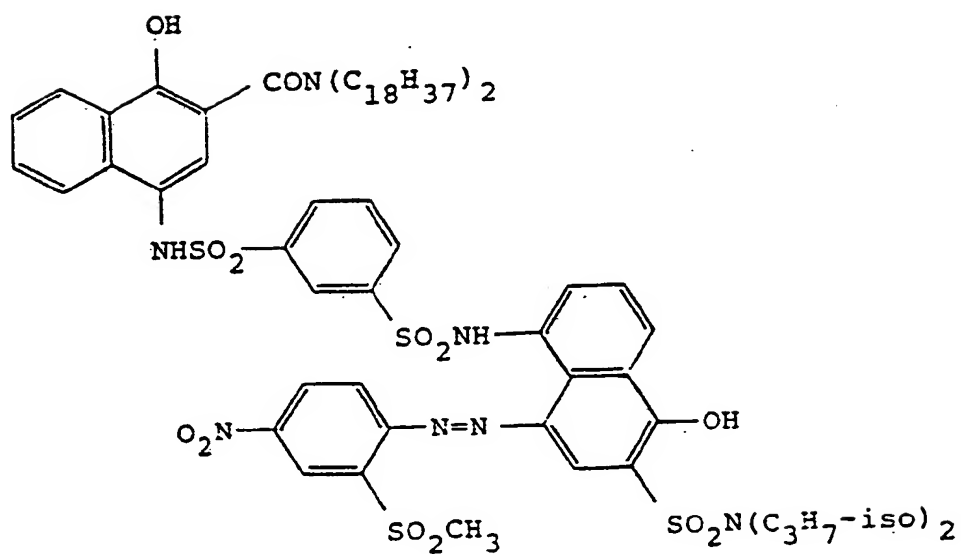
3530063

56.

CI-11



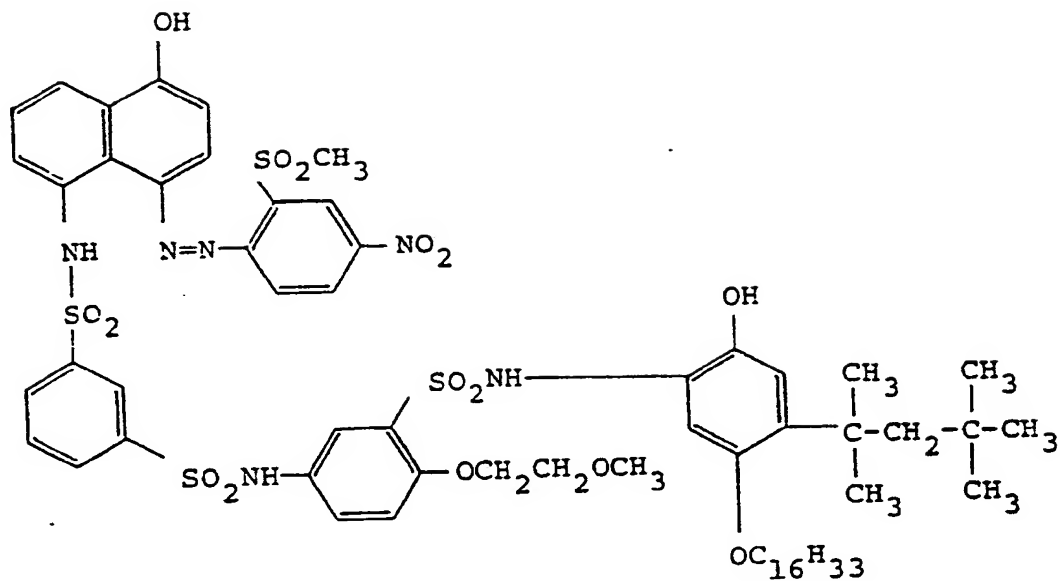
CI-12



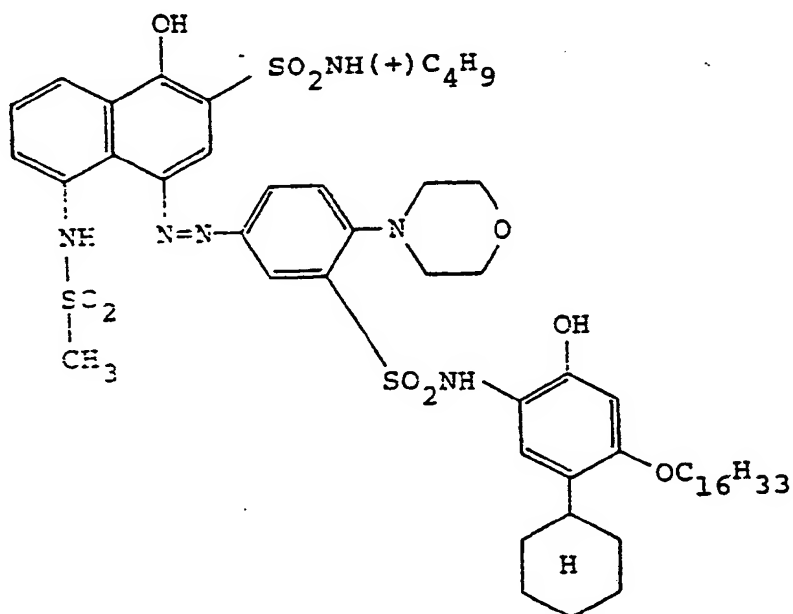
3530063

57

CI-13



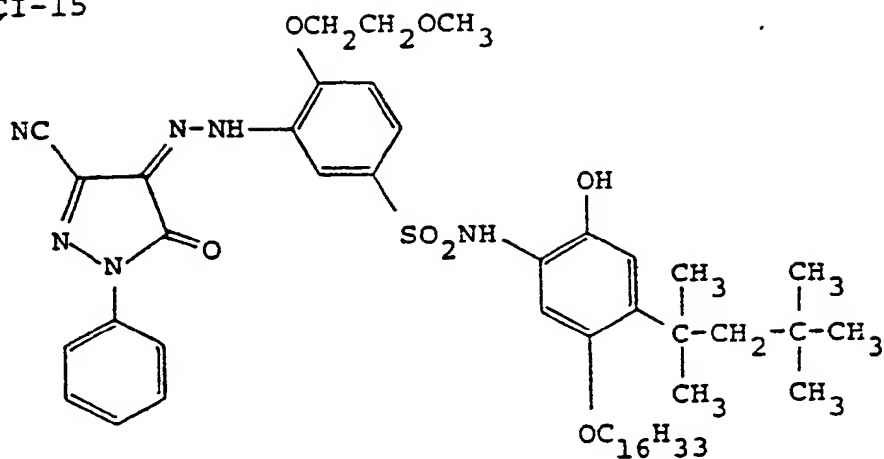
CI-14



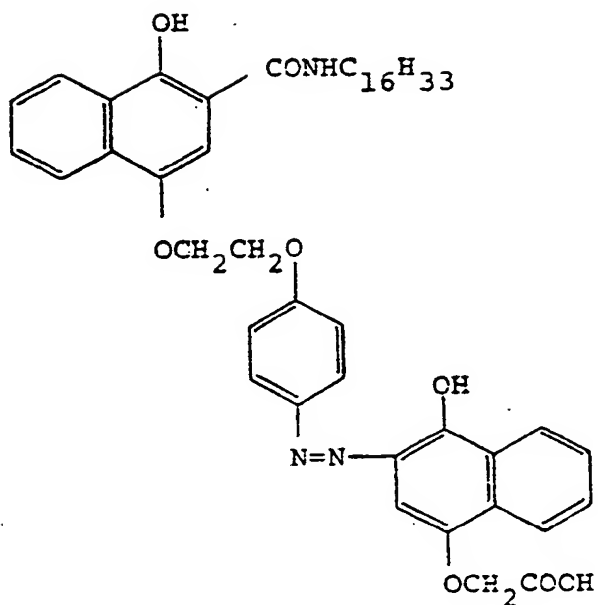
BAD ORIGINAL

. 58 .

CI-15



CI-16



- 1 Die vorstehend angegebenen Verbindungen stellen nur Beispiele dar und die Erfindung ist keineswegs darauf beschränkt.
- 5 Viele der vorstehend angegebenen Substanzen ergeben eine bildmäßige Verteilung von beweglichen Farbstoffen entsprechend der Belichtung in einem lichtempfindlichen Material durch Wärmeentwicklung, und Verfahren zur Übertragung dieser Bildfarbstoffe auf ein Farbstofffixiermaterial (die sogenannte Diffusionsübertragung) zur
- 10 Erzeugung von Bildern sind in den obengenannten Patentschriften und in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 168 439/84 und 182 447/84 beschrieben.
- 15 Die erfindungsgemäß verwendete, einen Farbstoff liefernde Substanz kann in eine Schicht des lichtempfindlichen Materials nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem Verfahren, wie es in der US-PS 2 322 027 beschrieben ist, eingeführt werden, beispielsweise durch Verwen-
- 20 dung eines organischen Lösungsmittels mit einem hohen Siedepunkt oder eines organischen Lösungsmittels mit einem niedrigen Siedepunkt, wie in den Beispielen beschrieben. Beispielsweise wird die einen Farbstoff liefernde Substanz in einem hydrophilen Kolloid disper-
- 25 giert, nachdem sie in einem organischen Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt, beispielsweise einem Phthalsäurealkylester (wie z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat und dgl.), einem Phosphorsäureester (z.B. Diphenylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Dioctylbutylphosphat und dgl.), einem Zitronensäure-
- 30 ester (z.B. Tributylacetylcitrat und dgl.), einem Benzoesäureester (z.B. Octylbenzoat und dgl.), einem Alkylamid (z.B. Diethyl-laurylamid und dgl.), einem aliphatischen Säureester (z.B. Dibutoxyethylsuccinat, Dioctylazelat und dgl.), einem Trimesinsäureester (z.B. Tributyl-
- 35 trimesat und dgl.) und dgl., oder in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von etwa 30 bis etwa

1 160°C, beispielsweise in einem niederen Alkylacetat,
wie Ethylacetat, Butylacetat und dgl., Ethylpropionat,
sec.-Butylalkohol, Methylisobutylketon, β -Ethoxyethyl-
acetat, Methylcellosolveacetat, Cyclohexanon und dgl.,
5 aufgelöst worden ist. Die vorstehend beschriebenen orga-
nischen Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt und
die organischen Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt
können auch in Form einer Mischung derselben verwendet
werden.

10 Außerdem ist es möglich, ein Dispergierverfahren anzuwen-
den, indem ein Polymeres verwendet wird, wie in der japani-
schen Patentpublikation 39 853/76 und in der japanischen
OPI-Patentanmeldung 59 943/76 beschrieben. Darüber hinaus
15 können verschiedene oberflächenaktive Mittel verwendet
werden, wenn die einen Farbstoff liefernde Substanz in ei-
nem hydrophilen Kolloid dispergiert wird. Zu diesem Zweck
können die in einem anderen Teil der Beschreibung erläu-
terten oberflächenaktiven Agentien verwendet werden.

20 Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten organischen
Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt beträgt 10 g
oder weniger, vorzugsweise 5 g oder weniger pro Gramm der
einen Farbstoff liefernden Substanz.

25 Erfindungsgemäß kann, falls erforderlich, ein Reduktions-
mittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Reduktionsmittel umfassen
30 beispielsweise die folgenden Verbindungen:

Hydrochinonverbindungen (z.B. Hydrochinon, 2,5-Dichloro-
hydrochinon, 2-Chlorohydrochinon und dgl.), Aminophenol-
verbindungen (z.B. 4-Aminophenol, N-Methylaminophenol,
35 3-Methyl-4-aminophenol, 3,5-Dibromoaminophenol und dgl.),
Brenzkatechinverbindungen (z.B. Brenzkatechin, 4-
Cyclohexylbrenzkatechin, 3-Methoxybrenzkatechin, 4-(N-
Octadecylamino)brenzkatechin und dgl.), Phenylendiaminver-

1 bindungen (z.B. N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methyl-
N,N-diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methoxy-N-ethyl-N-
ethoxy-p-phenylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-
phenylendiamin und dgl.).

5

Es können auch verschiedene Kombinationen von Entwickler-
verbindungen, wie in der US-PS 3 039 869 beschrieben,
verwendet werden.

10 Erfindungsgemäß wird das Reduktionsmittel in einer Menge
von 0,01 bis 20 Mol pro Mol Silber, vorzugsweise in
einer Menge von 0,1 bis 10 Mol pro Mol Silber zugegeben.

15 Erfindungsgemäß können verschiedene einen Farbstoff frei-
setzende Aktivatoren verwendet werden. Bei diesen einen
Farbstoff freisetzenden Aktivatoren der Erfindung handelt
es sich um Verbindungen, die basisch sind und die Ent-
wicklung beschleunigen können, oder um sogenannte nukleo-
phile Verbindungen. Insbesondere werden Basen oder Basen-
20 vorläufer verwendet.

Obgleich erfindungsgemäße Basenvorläufer als einen Farb-
stoff freisetzender Aktivator verwendet werden können,
können auch andere Basen oder Basenvorläufer eingear-
25 beitet werden. Der einen Farbstoff freisetzende Aktiva-
tor kann in das lichtempfindliche Material oder in ein
Farbstofffixiermaterial eingearbeitet werden. Für den
Fall, daß der einen Farbstoff freisetzende Aktivator
in das lichtempfindliche Material eingearbeitet wird,
30 ist es von Vorteil, einen Basenvorläufer zu verwenden.

Erfindungsgemäß können verschiedene Entwicklungsabstopp-
agentien verwendet werden, um immer ein konstantes
Bild unabhängig von irgendwelchen Änderungen der Behand-
35 lungs- bzw. Entwicklungstemperatur und Behandlungs-
bzw. Entwicklungszeit bei der Wärmeentwicklung zu erhal-
ten.

1 Diese Entwicklungsabstopppagentien sind Verbindungen,
die in der Lage sind, eine Base zu neutralisieren, oder
die in der Lage sind, mit einer Base zu reagieren,
um die Basizität in der Schicht unmittelbar nach Ver-
5 vollständigung der geeigneten Entwicklung herabzusetzen.
Konkret werden Säurevorläufer, die beim Erhitzen eine
Säure freisetzen, oder Verbindungen, die durch Umset-
zung mit einer beim Erhitzen gleichzeitig vorhandenen
Base die Basizität herabsetzen, als Entwicklungsabstopp-
10 agens verwendet. So umfassen beispielsweise die Aus-
führungsformen des Säurevorläufers Oximester, wie in den
japanischen Patentanmeldungen 216 928/83 und 48 305/84
beschrieben, und Verbindungen, die als Folge einer
Lossen-Umlagerung eine Säure freisetzen, wie in der ja-
15 panischen Patentanmeldung 85 834/84 beschrieben. Die
Verbindungen, die mit einer Base beim Erhitzen reagie-
ren, sind in der japanischen Patentanmeldung 85836/84
beschrieben.

20 Wenn Basenvorläufer verwendet werden, wird der beste
Effekt eines Entwicklungsabstopppungsagens erzielt.
In diesem Falle beträgt das Molverhältnis von Basenvor-
läufer zu Säurevorläufer 1:20 bis 20:1, vorzugsweise
1:5 bis 5:1.

25 Das Bindemittel, das erfindungsgemäß verwendet werden
kann, kann allein oder in Form einer Kombination verwen-
det werden. Ein hydrophiles Bindemittel kann als er-
findungsgemäßes Bindemittel verwendet werden. Das typi-
30 sche hydrophile Bindemittel ist ein transparentes oder
durchscheinendes hydrophiles Bindemittel, wobei zu
Beispielen dafür gehören eine natürliche Substanz, wie
z.B. Protein, wie Gelatine, ein Gelatinederivat und
dgl., ein Polysaccharid, wie z.B. Stärke, Gummigara-
35 bicum, ein Cellulosederivat und dgl., und ein syntheti-
sches Polymeres, wie z.B. eine wasserlösliche Polyvinyl-
verbindung, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon,

BAD ORIGINAL

- 1 Acrylamidpolymer und dgl. Ein weiteres Beispiel der
synthetischen Polymerverbindung ist eine dispergier-
te Vinylverbindung in einer Latexform, die zur Erhöhung
der Dimensionsbeständigkeit eines photographischen
5 Materials verwendet wird.

- Außerdem kann erfindungsgemäß eine Verbindung verwendet
werden, welche die Entwicklung aktiviert und gleichzeitig
das Bild stabilisiert. Insbesondere ist es bevorzugt,
10 Isothiuroniumverbindungen zu verwenden, wie z.B. 2-
Hydroxyethylisothiuroniumtrichloroacetat, wie in der
US-PS 3 301 678 beschrieben, Bisisothiuroniumverbindungen,
wie z.B. 1,8-(3,6-Dioxaoctan)-bis(isothiuroniumtrichloro-
acetat) und dgl., wie in der US-PS 3 669 670 beschrieben,
15 Thiolverbindungen, wie in der DE-OS 21 62 714 beschrieben,
Thiazoliumverbindungen, wie z.B. 2-Amino-2-thiazolium-
trichloroacetat, 2-Amino-5-bromoethyl-2-thiazoliumtrichloro-
acetat und dgl., wie in der US-PS 4 012 260 beschrieben,
Verbindungen mit α -Sulfonylacetat als einem Säureteil,
20 wie z.B. Bis-(2-amino-2-thiazolium)methylenbis(sulfonyl-
acetat), 2-Amino-2-thiazoliumphenylsulfonylacetat und
dgl., wie in der US-PS 4 060 420 beschrieben, und
Verbindungen mit 2-Carboxycarboxamid als einem Säureteil,
wie in der US-PS 4 088 496 beschrieben.

- 25 Außerdem ist es auch bevorzugt, Azolthioäther und eine
blockierte Azolinthion-Verbindung, wie in der BE-PS
768 071 beschrieben, eine 4-Aryl-1-carbamyl-2-tetrazolin-
5-thion-Verbindung, wie in der US-PS 3 893 859 beschrie-
ben, und Verbindungen zu verwenden, wie sie in den US-
30 PS 3 839 041, 3 844 788 und 3 877 940 beschrieben sind.

- Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material kann, wenn
die Gelegenheit dies erfordert, ein Tönungsmittel enthal-
ten. Wirksame Tönungsmittel sind 1,2,4-Triazole, 1H-Tetra-
35 triazole, Thiouracile, 1,3,4-Thiadiazole und ähnliche
Verbindungen. Zu Beispielen für bevorzugte Tönungsmit-
tel gehören 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, 3-Mercap-
to-1,2,4-triazol, Bis(dimethylcarbamyl)disulfid,

- 1 6-Methylthiouracil, 1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thion und dgl.
Besonders wirksame Tönungsmittel sind Verbindungen, die
den Bildern eine schwarze Farbtönung verleihen können.
- 5 Der Gehalt eines solchen Tönungsmittels, wie es vorste-
hend beschrieben worden ist, liegt, obgleich er von der
Art des verwendeten wärmeentwickelbaren lichtempfindli-
chen Materials, den Behandlungs- bzw. Entwicklungsbedin-
10 gen, den gewünschten Bildern und verschiedenen ande-
ren Faktoren abhängt, im allgemeinen innerhalb des Berei-
ches von etwa 0,001 bis etwa 0,1 Mol pro Mol Silber in
dem lichtempfindlichen Material.

Die obengenannten verschiedenen Komponenten, die ein
15 wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material aufbauen,
können gewünschtenfalls in beliebigen Positionen ange-
ordnet sein. So können beispielsweise eine oder mehr der
Komponenten gewünschtenfalls in eine oder mehr der Auf-
bauschichten eines lichtempfindlichen Materials eingear-
20 beitet sein. In einigen Fällen ist es erwünscht, daß
spezielle Anteile des Reduktionsmittels, des Bildstabili-
sators und/oder anderer Zusätze in einer Schutzschicht
verteilt sind. Als Folge der Verteilung auf die vorste-
hend beschriebene Weise kann die Wanderung der Zusätze
25 zwischen den Aufbauschichten eines wärmeentwickelbaren
lichtempfindlichen Materials herabgesetzt werden. Deshalb
ist eine solche Verteilung der Zusätze in einigen Fällen
von Vorteil.

30 Die erfindungsgemäßen wärmeentwickelbaren lichtempfindli-
chen Materialien sind wirksam sowohl zur Erzeugung von
negativen als auch von positiven Bildern. Das negative
oder positive Bild kann hergestellt werden in Abhängig-
keit hauptsächlich vom Typ des lichtempfindlichen Silber-
35 halogenids. So können beispielsweise zur Herstellung von
direktpositiven Bildern Silberhalogenidemulsionen vom
Innenbildtyp, wie sie in den US-PS 2 592 250, 3 206 313,

- 1 durch Benetzen der Bildempfangsschicht mit dem Übertragungshilfsmittel.

5 Wenn das Farbstoffübertragungshilfsmittel in das lichtempfindliche Material oder in das Farbstofffixiermaterial eingearbeitet wird, ist es nicht erforderlich, das Übertragungshilfsmittel von außen zuzuführen. In diesem Falle kann das vorstehend beschriebene Farbstoffübertragungshilfsmittel in Form von Kristallisationswasser
10 oder in Form von Mikrokapseln oder in Form eines Vorläufers, der bei einer hohen Temperatur ein Lösungsmittel freisetzt, in das Material eingearbeitet werden.

15 Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist ein Verfahren, bei dem ein hydrophiles thermisches Lösungsmittel, das bei Umgebungstemperatur fest ist und bei einer hohen Temperatur schmilzt, in das lichtempfindliche Material oder in das Farbstofffixiermaterial eingearbeitet wird. Das hydrophile thermische Lösungsmittel kann entweder in das lichtempfindliche Material oder in das Farbstofffixiermaterial
20 oder in beide eingearbeitet werden. Obgleich das Lösungsmittel in irgendeine beliebige Schicht aus der Gruppe Emulsionsschicht, Zwischenschicht; Schutzschicht und Farbstofffixierschicht eingearbeitet werden kann, ist es
25 bevorzugt, es in die Farbstofffixierschicht und/oder die daran angrenzenden Schichten einzuarbeiten.

30 Zu Beispielen für das hydrophile thermische Lösungsmittel gehören Harnstoffe, Pyridine, Amide, Sulfonamide, Imide, Alkohole, Oxime und andere heterocyclische Verbindungen.

35 Andere Verbindungen, die in dem erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Material verwendet werden können, sind beispielsweise Sulfamidderivate, kationische Verbindungen, die eine Pyridiniumgruppe enthalten, oberflächenaktive Agentien mit Polyethylenoxidketten, Antihalations- und

1 Kunststoffmaterial verwendet werden. Außerdem kann ein
Papier, das mit einem Polymeren, wie z.B. Polyethylen und
dgl., beschichtet ist, verwendet werden. Vorzugsweise
werden die in den US-PS 3 634 089 und 3 725 070 beschrie-
5 benen Polyester verwendet.

In dem lichtempfindlichen photographischen Material und
in dem Farbstofffixiermaterial gemäß der vorliegenden
Erfindung können die photographische Emulsionsschicht und
10 die anderen Bindemittelschichten anorganische oder orga-
nische Härter enthalten. Es können verwendet werden
Chromsalze (Chromalaun, Chromacetat und dgl.), Aldehyde
(Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd und dgl.), N-Methy-
lolverbindungen (Dimethylolharnstoff, Methyloldimethyl-
15 hydantoin und dgl.), Dioxanderivate (2,3-Dihydroxydioxan
und dgl.), aktive Vinylverbindungen (1,3,5-Triacryloyl-
hexahydro-s-triazin, 1,3-Vinylsulfonyl-2-propanol und
dgl.), aktive Halogenverbindungen (2,4-Dichloro-6-hydroxy-
s-triazin und dgl.), Mucohalogensäuren (Mucochlorsäure,
20 Mucophenoxychlorsäure und dgl.) und dgl., die allein oder
in Form einer Kombination verwendet werden können.

Die Übertragung von Farbstoffen von der lichtempfindlichen
Schicht auf die Farbstofffixierschicht kann unter Verwen-
25 dung eines Farbstoffübertragungshilfsmittels erfolgen.

Die Farbstoffübertragungshilfsmittel, die zweckmäßig in
einem Verfahren verwendet werden, bei dem sie von außen
zugeführt werden, umfassen beispielsweise Wasser und eine
30 wäßrige Lösung, die Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder
ein anorganisches Alkalimetallsalz enthält. Außerdem
können ein Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt,
wie z.B. Methanol, N,N-Dimethylformamid, Aceton, Diiso-
butylketon und dgl., und eine Mischung aus einem solchen
35 Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt und Wasser
oder einer wäßrigen alkalischen Lösung verwendet werden.
Das Farbstoffübertragungshilfsmittel kann verwendet werden

BAD ORIGINAL

1 3 367 778 und 3 447 927 beschrieben sind, oder Mischungen von Silberhalogenidemulsionen vom Oberflächentyp mit Silberhalogenidemulsionen vom Innenbildtyp, wie in der US-PS 2 996 382 beschrieben, verwendet werden.

5 Erfindungsgemäß können verschiedene Arten der Belichtung angewendet werden. Latente Bilder werden erhalten durch bildmäßige Belichtung mittels Strahlung einschließlich sichtbarer Strahlung. Im allgemeinen können Lichtquellen, wie sie für konventionelle Farbkopien verwendet werden, 10 angewendet werden, und zu Beispielen dafür gehören Sonnenlicht, eine Blitzlichtlampe, Markierungslicht, Wolframlampen, Quecksilberlampen, Halogenlampen, wie z.B. Jodlampen, Xenonlampen, Laserlichtquellen, CRT- 15 Lichtquellen, Plasmalichtquellen, Fluoreszenzröhren (Leuchtstoffröhren) und Licht emittierende Dioden und dgl.

20 Erfindungsgemäß kann nach der Belichtung des wärmeentwickelbaren farbphotographischen Materials das resultierende latente Bild durch Erhitzen des gesamten Materials auf eine geeignete erhöhte Temperatur entwickelt werden.

25 Als Heizeinrichtungen kann eine einfache Heizplatte, ein Bügeleisen, eine Heizwalze, ein Wärmegenerator, in dem Kohlenstoff oder Titanweiß und dgl. verwendet wird, oder eine analoge Einrichtung verwendet werden.

30 Ein Träger, wie er in dem lichtempfindlichen Material und, falls gewünscht, in dem Farbstofffixiermaterial gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein solcher, der die Behandlungs- bzw. Entwicklungstemperatur aushält. Als üblicher Träger können nicht nur Glas, Papier, Metall oder Analoga davon, sondern auch ein Acetylcellulosefilm, 35 ein Celluloseesterfilm, ein Polyvinylacetalfilm, ein Polystyrolfilm, ein Polycarbonatfilm, ein Polyethylen-terephthalatfilm und ein damit verwarster Film oder ein

- 1 Antibestrahlungsfarbstoffe, Härter, Beizmittel und dgl.,
insbesondere solche, wie sie in den US-PS 4 500 626,
4 478 927, 4 463 079 und in der japanischen Patentanmel-
dung 28 928/83 (entsprechend der US-Patentanmeldung
5 Nr. 582 655, eingereicht am 23. Febr. 1984) und in der
US-PS 4 503 137 beschrieben sind. Verfahren zur Belichtung
und dgl., wie sie in den obengenannten Patentschriften
beschrieben sind, können erfindungsgemäß ebenfalls ange-
wendet werden.
- 10 Erfindungsgemäß kann ein Bild mit einer hohen Dichte in-
nerhalb eines kurzen Zeitraums erhalten werden, da
die durch die Formel (I) oder (II) dargestellte Verbin-
dung als Basenvorläufer in das wärmeentwickelbare licht-
empfindliche Material eingearbeitet wird. Außerdem weist
15 das wärmeentwickelbare lichtempfindliche Material nur
eine geringe Änderung der photographischen Eigenschaf-
ten mit dem Ablauf der Zeit auf und besitzt eine extrem
gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit.
- 20 Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die
folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf
beschränkt zu sein. Alle darin angegebenen Verhältnisse,
Prozentsätze und dgl. sind, wenn nichts anderes angege-
ben ist, auf das Gewicht bezogen.
- 25

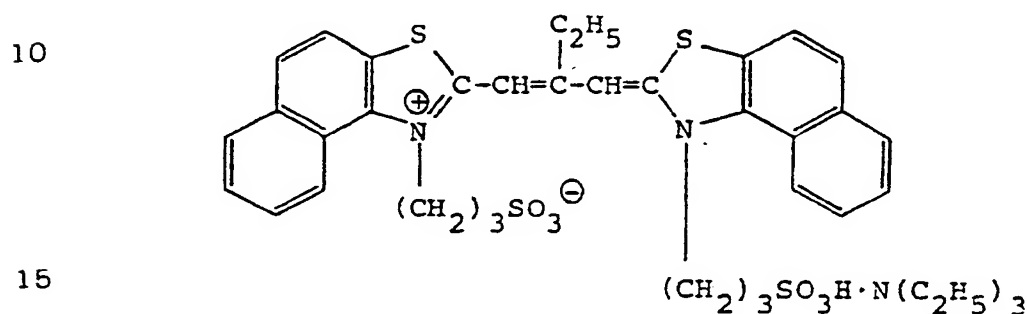
Beispiel 1

Verfahren zur Herstellung einer Silberjodidbromidemulsion

- 40 g Gelatine und 26 g Kaliumbromid (KBr) wurden in 3000
ml Wasser gelöst und die Lösung wurde unter Rühren bei
30 50°C gehalten. Eine Lösung von 34 g Silbernitrat, gelöst
in 200 ml Wasser, und 200 ml einer Lösung von 0,02 g
des nachstehend beschriebenen Farbstoffes I, gelöst in
300 ml Methanol, wurden gleichzeitig zu der oben herge-
stellten Lösung über einen Zeitraum von 10 min zugegeben.
35 Dann wurde eine Lösung von 3,3 g Kaliumjodid (KJ),
gelöst in 100 ml Wasser, über einen Zeitraum von 2 min

- 1 zugegeben. Die so hergestellte Silberjodidbromidemulsion
 wurde in ihrem pH-Wert eingestellt und ausgefällt und die
 überschüssigen Salze wurden entfernt. Dann wurde sie auf
 pH 6,0 eingestellt, wobei man 400 g einer Silberjodid-
 5 bromidemulsion erhielt.

Farbstoff I



20 Verfahren zur Herstellung einer Dispersion des Kupplers in Gelatine

- Eine Mischung von 5 g 2-Dodecylcarbamoyl-1-naphthol,
 0,5 g Natrium-2-ethylhexylsulfosuccinat, 2,5 g Tri-
 kresylphosphat (TCP) und 30 ml Ethylacetat wurde gelöst.
 Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10 fügen wäßrigen
 25 Gelatinelösung unter Rühren gemischt und die Mischung
 wurde mittels eines Homogenisators 10 min lang bei
 10 000 UpM dispergiert.

- Eine Beschichtungslösung mit der nachstehend angegebenen
 30 Zusammensetzung wurde in Form einer Schicht auf einen
 Polyethylenterephthalatträger in einer Naßschichtdicke
 von 60 µm aufgebracht und getrocknet, wobei man ein
 lichtempfindliches Material erhielt.

- | | | |
|---|--|--------|
| 1 | a) Silberjodidbromidemulsion, | 10 g |
| | b) Dispersion des Kupplers in Gelatine | 3,5 g |
| | c) Basenvorläufer (1) gemäß der vor-
liegenden Erfindung | 0,30 g |
| 5 | d) Gelatine (10 %ige wäßrige Lösung) | 5 g |
| | e) Lösung von 0,2 g 2,6-Dichloro-
p-aminophenol, gelöst in 17 ml Wasser | |

Das auf diese Weise erhaltene lichtempfindliche Material wurde unter Verwendung einer Wolframlampe 5 s lang mit 2000 Lux bildmäßig belichtet und dann 20 s lang auf einem Heizblock, der auf 150°C erhitzt worden war, gleichförmig erhitzt, wobei man ein negatives blaugrünes Farbbild erhielt.

Die Dichte des blaugrünen Farbbildes wurde unter Verwendung eines Macbeth-Transmissionsdensitometers (TD-504) gemessen. Die minimale Dichte (D_{\min}) betrug 0,20 und die maximale Dichte (D_{\max}) betrug 2,01.

Aus diesem Ergebnis ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Dichte ergibt.

Beispiel 2

Es wurden die gleiche Silberjodidbromidemulsion wie in Beispiel 1 und die nachstehend beschriebene Dispersion einer einen Farbstoff liefernden Substanz verwendet.

Verfahren zur Herstellung einer Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz

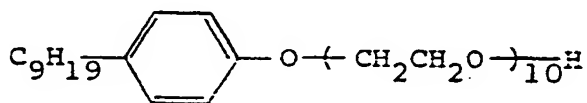
Eine Mischung von 5 g der vorstehend beschriebenen, einen Farbstoff liefernden Substanz CI-2, 0,5 g Natrium-2-ethylhexyl-sulfosuccinat als oberflächenaktives Agens, 5 g Trikresylphosphat (TCP) und 30 ml Ethylacetat wurde durch Erhitzen auf etwa 60°C gelöst zur Herstellung einer Lösung. Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10 %igen wäßrigen Gelatinelösung unter Rühren gemischt und die

- 1 Mischung wurde mittels eines Homogenisators 10 min lang bei 10 000 UpM dispergiert.

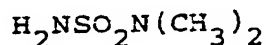
- 5 Ein Verfahren zur Herstellung einer lichtempfindlichen Beschichtungslösung wird nachstehend beschrieben.

Komponenten

- 10 a) lichtempfindliche Silberjodidbromid-emulsion (die gleiche wie in Beispiel 1) 25 g
 b) Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz CI-2 33 g
 c) 5 vol.-%ige wäßrige Lösung einer Verbindung der Formel 10 ml



- 15 d) 10 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung der Formel 4 ml



- 20 e) Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden Erfindung 3,1 g
 f) Wasser 20 ml

- 25 Die obigen Komponenten (a) bis (f) wurden miteinander gemischt und durch Erhitzen gelöst und die Mischung wurde in Form einer Schicht auf einen Polyethylen-terephthalatfilm in einer Naßschichtdicke von 30 µm aufgebracht und getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene lichtempfindliche Material wird nachstehend als Probe A bezeichnet.

- 30 Das so erhaltene lichtempfindliche Material wurde 10 s lang unter Verwendung einer Wolframlampe mit 2000 Lux bildmäßig belichtet und dann 20 s lang auf einem Heizblock, der auf 150°C erhitzt worden war, gleichförmig
 35 erhitzt.

Zum Vergleich wurden Proben B, C und D analog zu dem

1 für die Probe A beschriebenen Verfahren hergestellt,
wobei diesmal jedoch 1,8 g Guanidintrichloroacetat,
2,1 g Guanidinphenylsulfonylacetat und 2,2 g Guanidin-
3-sulfamoyl-phenylsulfonylacetat anstelle des erfin-
5 dungsgemäßen Basenvorläufers (1) als Komponente (e)
verwendet wurden.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Bildempfangsmaterials
mit einer Bildempfangsschicht wird nachstehend beschrie-
10 ben.

10 g Poly(Methylacrylat-co-N,N,N-trimethyl-N-vinylbenzyl-
ammoniumchlorid) (Molverhältnis Methylacrylat zu Vinylben-
zylammoniumchlorid 1:1) wurden in 200 ml Wasser gelöst
15 und dann mit 100 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung von
mit Kalk behandelter Gelatine gleichmäßig gemischt.
Die resultierende Mischung wurde in einer Naßschicht-
dicke von 90 µm in Form einer Schicht auf einen Papier-
träger, der mit Polyethylen mit darin dispergiertem
20 Titandioxid laminiert war, gleichmäßig aufgetragen.
Das auf diese Weise hergestellte Material wurde getrock-
net und dann als Bildempfangsmaterial verwendet.

Das vorstehend beschriebene Bildempfangsmaterial wurde in
25 Wasser eingetaucht und dann auf jedes der oben erhitzten
lichtempfindlichen Materialien, d.h. die Proben A, B, C
und D in der Weise gelegt, daß ihre Überzugsschichten
in Kontakt miteinander standen.

30 Nach 6 s langem Erhitzen auf einem Heizblock, der bei
80°C gehalten wurde, wurde das Bildempfangsmaterial
von dem lichtempfindlichen Material getrennt, wobei man
ein negatives purpurrotes Farbbild in dem Bildempfangs-
material erhielt.

35 Die maximale Dichte (D_{\max}) und die minimale Dichte (D_{\min})
des negativen Farbbildes wurden unter Verwendung eines

1 Macbeth-Reflexionssensitometers (RD-519) gemessen.

Außerdem wurden die Proben A, B, C und D 2 Tage lang bei 60°C gelagert und dann dem gleichen Verfahren wie vorstehend beschrieben unterworfen, wobei man negative purpurrote Farbbilder erhielt. Die maximale Dichte (D'_{\max}) und die minimale Dichte (D'_{\min}) dieser Bilder wurden auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Probe Nr.	D_{\max}	D_{\min}	D'_{\max}	D'_{\min}
15 A (erfindungsgemäß)	1,99	0,21	2,01	0,28
B (Vergleich)	2,14	0,58	Schleier im gesamten Bereich	
C (Vergleich)	1,28	0,16	1,33	0,20
D (Vergleich)	1,45	0,15	1,49	0,27

20 Aus den Ergebnissen der Tabelle I geht hervor, daß der erfindungsgemäße Basenvorläufer sowohl eine hohe maximale Dichte als auch eine niedrige minimale Dichte ergibt und eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweist.

25 Beispiel 3

Es wurden die gleichen Verfahren wie in Beispiel 2 wiederholt, wobei diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle II angegebenen erfindungsgemäßen Basenvorläufer verwendet wurden. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

1

Tabelle II

<u>Probe Nr.</u>	<u>Basenvorläufer</u>	<u>zugegebene Menge (g)</u>	<u>D_{max}</u>	<u>D_{min}</u>	<u>D'_{max}</u>	<u>D'_{min}</u>
E	(3)	3.2	2.18	0.22	2.25	0.26
F	(4)	3.4	2.25	0.26	2.20	0.29
G	(13)	3.3	2.09	0.20	2.08	0.27
H	(26)	3.4	2.20	0.21	2.24	0.29

10

15 Aus den Ergebnissen der Tabelle II geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Basenvorläufer sowohl eine hohe maximale Dichte als auch eine niedrige minimale Dichte ergeben und eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweisen.

Beispiel 4

20 Dieses Beispiel erläutert die Verwendung eines organischen Silbersalz-Oxidationsmittels.

Verfahren zur Herstellung einer Silberbenzotriazolemulsion

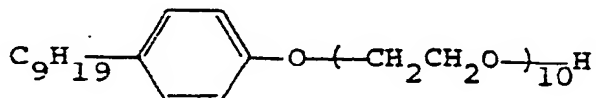
25 28 g Gelatine und 13,2 g Benzotriazol wurden in 3000 ml Wasser gelöst und die Lösung wurde unter Rühren bei 40°C gehalten. Eine Lösung von 17 g Silbernitrat, gelöst in 100 ml Wasser, wurde zu der oben hergestellten Lösung über einen Zeitraum von 2 min zugegeben. Die so hergestellte Silberbenzotriazolemulsion wurde in ihrem pH-

30 Wert eingestellt und ausgefällt und die überschüssigen Salze wurden entfernt. Dann wurde sie auf pH 6,0 eingestellt, wobei man 400 g einer Silberbenzotriazolemulsion erhielt.

35 Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Silberbenzotriazolemulsion wurde das folgende lichtempfindliche Material hergestellt:

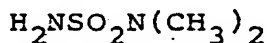
1 Komponenten

- | | | |
|------|---|-------|
| a) | Silberjodidbromidemulsion
(die gleiche wie in Beispiel 1) | 20 g |
| b) | Silberbenzotriazolemulsion | 10 g |
| 5 c) | Dispersion einer einen Farbstoff liefernden
Substanz (die gleiche wie in Beispiel 2) | 33 g |
| d) | 5 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung
der Formel | 10 ml |



10

- | | | |
|----|---|------|
| e) | 10 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung
der Formel | 4 ml |
|----|---|------|



- | | | |
|-------|--|-------|
| 15 f) | Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden
Erfindung | 3,3 g |
| g) | Dispersion eines Säurevorläufers in
Gelatine, wie nachstehend angegeben | 8 ml |
| h) | Wasser | 12 ml |

20 Die Dispersion des Säurevorläufers in Gelatine, die
oben unter (g) angegeben ist, wurde wie folgt hergestellt:

10 g der nachstehend angegebenen Verbindung wurden zu
100 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von Gelatine zuge-
25 gegeben und die Mischung wurde in einer 100 g Glasperlen
mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 0,6 mm
enthaltenden Mühle 10 min lang gemahlen. Die Glasperlen
wurden durch Filtrieren abgetrennt und man erhielt eine
Dispersion des Säurevorläufers in Gelatine.

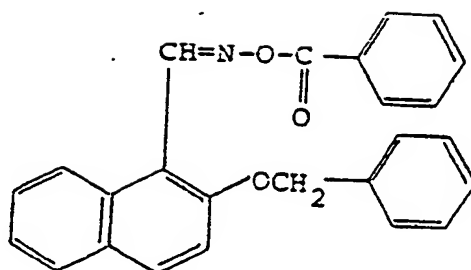
30

35

BAD ORIGINAL

1 Säurevorläufer

5



10

Die obigen Komponenten (a) bis (h) wurden miteinander gemischt, wobei das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 angewendet wurde, so daß man ein lichtempfindliches Material erhielt, und dann wurde das lichtempfindliche

15 Material auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 angegeben behandelt bzw. entwickelt und bewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III

20

	Probe	maximale Dichte	minimale Dichte
	A' enthaltend den Basenvorläufer (1) (erfindungsgemäß)	2,11	0,21
25	B' enthaltend Guanidintrichloracetat (Vergleich)	2,33	0,61
	C' enthaltend Guanidinphenylsulfonylacetat (Vergleich)	1,47	0,19

30

Aus den Ergebnissen der Tabelle III ist zu ersehen, daß der erfindungsgemäße Basenvorläufer sowohl eine hohe maximale Dichte als auch eine niedrige minimale Dichte ergibt.

35

Außerdem wurden die Proben A', B' und C' 2 Tage lang bei 60°C gelagert und dann dem gleichen Verfahren wie vorstehend beschrieben unterworfen. Die minimalen Dichten und die maximalen Dichten der Proben A' und C' betrugen

- 1 0,28 und 2,14 bzw. 0,20 und 1,52. Die Probe B' wies in dem gesamten Bereich einen Schleier auf. Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Probe eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweist.

5

Beispiel 5

Verfahren zur Herstellung einer SilberbenzotriazolemulSION,
die lichtempfindliches Silberbromid enthält

- 10 10 g Gelatine und 6,5 g Benzotriazol wurden in 1000 ml Wasser gelöst und die Lösung wurde unter Rühren bei 50°C gehalten. Eine Lösung von 8,5 g Silbernitrat, gelöst in 100 ml Wasser, wurde zu der oben hergestellten Lösung über einen Zeitraum von 2 min zugegeben. Dann wurde eine
- 15 Lösung von 1,2 g Kaliumbromid, gelöst in 50 ml Wasser, über einen Zeitraum von 2 min zugegeben. Die so hergestellte Emulsion wurde in ihrem pH-Wert eingestellt und ausgefällt und die überschüssigen Salze wurden entfernt. Dann wurde sie auf pH 6,0 eingestellt, wobei man 200 g
- 20 einer SilberbenzotriazolemulSION erhielt, die Silberbromid enthielt.

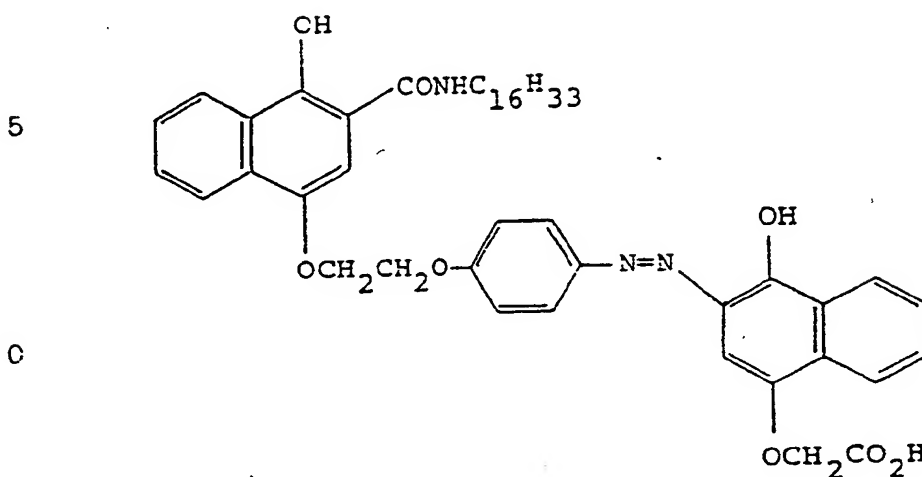
Verfahren zur Herstellung einer Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz CI-16 in Gelatine

- 25 Eine Mischung von 10 g der einen Farbstoff liefernden Substanz CI-16, wie nachstehend angegeben, 0,5 g Natrium-2-ethylhexylsulfosuccinat als oberflächenaktives Agens, 4 g Trikresylphosphat (TCP) und 20 ml Cyclohexanon wurde unter Erhitzen auf etwa 60°C gelöst zur Herstellung einer
- 30 einheitlichen Lösung. Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10%igen wäßrigen Lösung von mit Kalk behandelter Gelatine unter Rühren gemischt und die Mischung wurde mittels eines Homogenisators 10 min lang bei 10 000 UpM dispergiert.

35

BAD ORIGINAL

1 Einen Farbstoff liefernde Substanz CI-16



15 Ein Verfahren zur Herstellung eines lichtempfindlichen Materials wird nachstehend beschrieben.

- | | | |
|----|--|--------|
| | a) Silberbenzotriazolemulsion, enthaltend lichtempfindliches Silberbromid | 10 g |
| 20 | b) Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz | 3,5 g |
| | c) Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden Erfindung | 0,32 g |
| | d) Gelatine (10 %ige wässrige Lösung) | 5 g |
| 25 | e) Lösung, enthaltend 200 mg 2,6-Dichloro-4-aminophenol, gelöst in 4 ml Methanol | |

30 Die obigen Komponenten (a) bis (e) wurden miteinander gemischt und unter Erhitzen gelöst und die Mischung wurde in Form einer Schicht auf einen Polyethylenterephthalatfilm mit einer Dicke von 180 µm in einer Naßschichtdicke von 30 µm aufgetragen und getrocknet.

35 Das so hergestellte lichtempfindliche Material wurde 10 s lang unter Verwendung einer Wolframlampe mit 2000 Lux bildmäßig belichtet und dann 20 s lang auf einem Heizblock, der auf 150°C erhitzt worden war, gleichmäßig erhitzt.

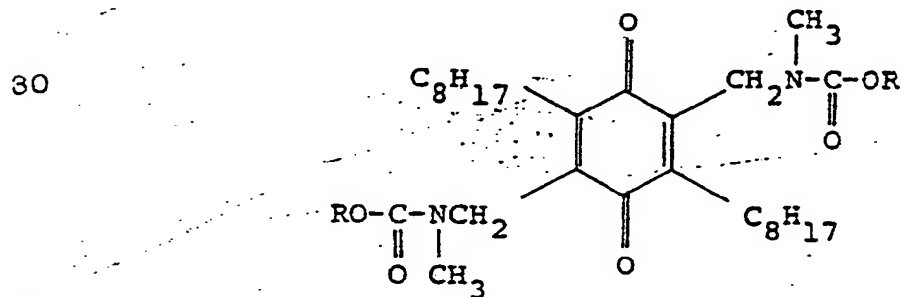
1 Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 wurde durchge-
führt unter Verwendung des in Beispiel 2 beschriebenen
Bildempfangsmaterials und in dem Bildempfangsmaterial
erhielt man ein negatives purpurrotes Farbbild.

5 Die Dichte des negativen Bildes wurde mittels eines
Macbeth-Reflexionsdensitometers (RD-519) gemessen.
Die maximale Dichte betrug 2,05 und die minimale Dichte
10 betrug 0,21. Diese Ergebnisse zeigen, daß die erfin-
dungsgemäße Verbindung ausgezeichnete Effekt aufweist.

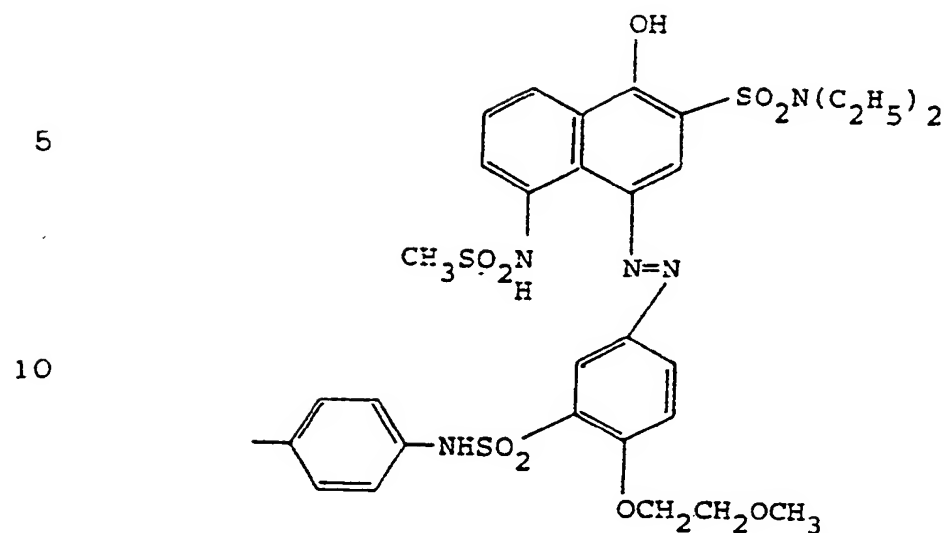
Beispiel 6

Verfahren zur Herstellung einer Dispersion der einen
15 Farbstoff liefernden Substanz CI-17 in Gelatine
Eine Mischung von 5 g der nachstehend angegebenen,
einen Farbstoff liefernden Substanz CI-17, 4 g einer
Elektronen abgebenden Substanz, wie nachstehend ange-
20 geben, 0,5 g Natrium-2-ethylhexylsulfosuccinat; 10 g
Triäresylphosphat (TCP) und 20 ml Cyclohexanon wurde
unter Erhitzen auf etwa 60°C gelöst zur Herstellung
einer Lösung. Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10 %igen
wäßrigen Gelatinelösung unter Rühren gemischt und die
25 Mischung wurde mittels eines Homogenisators 10 min
lang bei 10 000 UpM dispergiert.

Einen Farbstoff liefernde Substanz CI-17

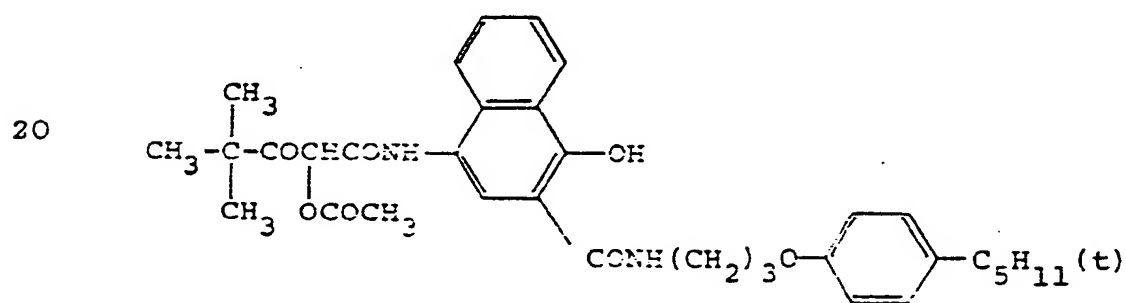


1 worin R eine Gruppe der folgenden Formel darstellt



15

Elektronen abgebende Substanz



Ein Verfahren zur Herstellung eines lichtempfindlichen Materials wird nachstehend beschrieben.

30

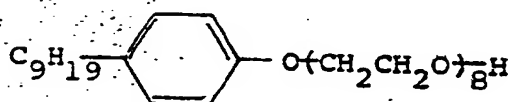
35

BAD ORIGINAL

1 Komponenten

- a) Silberbenzotriazolemulsion, enthaltend
lichtempfindliches Silberbromid
(die gleiche wie in Beispiel 5) 10 g
- 5 b) Dispersion der einen Farbstoff liefernden
Substanz (wie vorstehend angegeben) 3,5 g
- c) Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden
Erfindung 0,41 g
- d) 5 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung
der Formel

10



15 Die obigen Komponenten (a) bis (d) und 4 ml Wasser wurden
miteinander gemischt und unter Erhitzen gelöst und die
Mischung wurde in einer Naßschichtdicke von 30 µm auf
einen Polyethylenterephthalatfilm in Form einer Schicht
aufgetragen und getrocknet, wobei man ein lichtempfind-
liches Material erhielt.

20

Das so hergestellte lichtempfindliche Material wurde 10 s
lang unter Verwendung einer Wolframlampe mit 2000 Lux
bildmäßig belichtet und dann 40 s lang auf einem Heiz-
block, der auf 140°C erhitzt worden war, einheitlich
25 erhitzt.

Das gleiche Bildempfangsmaterial wie in Beispiel 2 be-
schrieben wurde in Wasser eingetaucht und dann auf das
oben erhitzte lichtempfindliche Material in der Weise
30 gelegt, daß ihre Überzugsschichten in Kontakt mitein-
ander kamen.

In dem Bildempfangsmaterial wurde ein positives purpur-
rotes Farbbild erhalten. Die Dichte des positiven
35 Bildes wurde mittels eines Macbeth-Reflexionsdensito-
meters (RD-519) gemessen. Die maximale Dichte und die

1 minimale Dichte gegenüber grünem Licht betrug 2,08 bzw.
0,28.

5 Diese Ergebnisse zeigen die Wirksamkeit der erfindungsge-
mäßten Basenvorläufer.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf
spezifische bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert,
es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß
10 sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese
in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert
werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorlie-
genden Erfindung verlassen wird.

15

20

25

30

35

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)